
DON FAIT À LA
Bibliothèque Cantonale
et Universitaire
par
Mr Charles RUCHONNET
Mathématicien
à Lausanne
1914

PRINCIPES

DE LA

THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

EXPOSÉ DES PRINCIPES

DE LA

THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR

ET DE

SES APPLICATIONS PRINCIPALES

PAR

M. CH. COMBES

Membre de l'Académie des sciences, inspecteur général des mines,
directeur de l'École impériale des mines

PARIS
IMPRIMERIE DE Mme Ve BOUCHARD-HUZARD
RUE DE L'ÉPERON, 5.

1863

AVANT-PROPOS.

En réunissant en un volume les articles que j'ai publiés dans le *Bulletin de la Société d'encouragement*, après les avoir revus avec soin, je poursuis le but que je me suis proposé de vulgariser parmi les ingénieurs et les constructeurs de machines une théorie à laquelle ils ne peuvent plus longtemps demeurer étrangers, et qui doit enfin passer dans l'enseignement de nos écoles.

Consacrée aujourd'hui par sa concordance avec les phénomènes observés depuis qu'elle a été établie, comme avec les faits anciennement connus dont elle fournit seule une explication satisfaisante, elle met en lumière les pertes

énormes de chaleur qui ont lieu dans nos machines à feu, même les plus perfectionnées, montre les progrès qui restent à faire, assigne leur limite, et conduira sans doute à les réaliser.

Ch. C.

PRINCIPES

DE LA

THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

Les relations générales qui existent entre la chaleur et le travail mécanique qu'elle est susceptible de produire sont, depuis près de quarante ans, le sujet des études de plusieurs physiciens et géomètres éminents. Leur ensemble constitue aujourd'hui une doctrine dont les principes sont confirmés par des expériences nombreuses et précises et par la conformité de certains faits constatés par l'observation directe aux prévisions théoriques. Ses conséquences sont du plus grand intérêt pour l'avancement de l'industrie; car les notions admises autrefois sur les machines à feu, qui fournissent la plus grande partie du travail moteur consommé dans nos manufactures et sur nos voies de transport de terre et d'eau, doivent en recevoir des modifications essentielles. Un exposé de la théorie mécanique de la chaleur trouve donc naturellement sa place dans le *Bulletin*, et sa publication offre un caractère particulier d'opportunité, au moment où le public est mis en possession de plusieurs ouvrages et mémoires importants sur le même sujet, parmi lesquels il faut citer le second volume des expériences de M. Regnault et le livre où M. G. A. Hirn nous donne, à côté de la traduction de l'ouvrage du professeur Zeuner, de Zurich, les résultats remarquables de ses belles expériences et des études théoriques qui lui sont propres. J'ai visé surtout, dans

la rédaction de ce travail, à la simplicité et à la clarté. Je me borne à exposer les principes généraux, les faits qui paraissent être aujourd'hui définitivement acquis à la science et les conséquences pratiques qui en découlent. L'intelligence des formules analytiques, dont il m'était impossible d'éviter l'emploi, n'exige que les notions élémentaires du calcul infinitésimal. J'emploie, sans définition préalable, les expressions *quantité de chaleur*, *calorie*, *travail* et *quantité de travail mécanique*, *chaleurs spécifiques à volume constant*, *à pression constante*, *coefficient de dilatation par la chaleur*, etc., etc., qui sont aujourd'hui généralement usitées et se rencontrent dans tous les traités modernes de physique et de mécanique.

CHAPITRE I.

PRINCIPES GÉNÉRAUX.

I. Sadi-Carnot, dans un ouvrage publié en 1824, sous le titre de ***Réflexions sur la puissance motrice du feu***, a remarqué que le développement de travail moteur par l'action de la chaleur est toujours accompagné d'un rétablissement d'équilibre dans le calorique, c'est-à-dire de son passage d'un corps à un autre dont la température est plus basse, par l'intermédiaire d'un troisième corps qui est mis successivement en communication avec le premier et avec le second. Il a fait voir qu'il est possible, inversement, moyennant un travail mécanique extérieur convenablement exercé sur le corps intermédiaire, de faire remonter la chaleur du corps le plus froid à celui qui est le plus chaud. Il a établi qu'entre deux corps A et B, à des températures déterminées t et t', le passage d'une même quantité de chaleur, par l'intermédiaire d'un troisième corps, correspond nécessairement à une même quantité de travail mécanique développé par la dilatation ou employé à la compression du corps intermédiaire, quelle que soit la nature de celui-ci, pourvu que, dans tout le cours de l'opération, il n'y ait de communication établie qu'entre des corps à températures égales ou plus exactement ne différant point

entre elles de quantités finies, condition qui correspond au maximum de travail mécanique développé par le passage de la chaleur du corps le plus chaud au corps le plus froid. Ainsi, dans les idées de Carnot, le travail mécanique correspondrait à une chute de chaleur, et le rapport du travail obtenu à la quantité de chaleur dépendrait uniquement des températures fixes t et t' des corps A et B entre lesquelles elle est échangée. De ces considérations fort ingénieuses et justes, bien qu'incomplètes, Carnot et son commentateur, M. Clapeyron, ont su déduire, l'un à l'aide d'un raisonnement qu'il n'est pas toujours facile de suivre, l'autre avec le secours de l'analyse mathématique, des conséquences importantes relatives aux propriétés calorifiques des corps.

II. Des expériences très-précises sur les chaleurs spécifiques des corps, sur le développement de chaleur dans le frottement ou le choc, sur les variations de température qui accompagnent les changements de volume des fluides élastiques et les circonstances dans lesquelles ces variations se produisent, ont amené les physiciens et les géomètres qui se sont occupés de ce sujet à reconnaître une relation directe de cause à effet entre la chaleur et le travail mécanique, et à introduire une modification profonde dans les principes de Carnot. Suivant la théorie nouvelle, tout travail mécanique produit par la dilatation d'un corps quelconque est accompagné d'une disparition de chaleur proportionnelle, et inversement tout travail mécanique exercé sur un corps donne lieu au développement d'une quantité de chaleur proportionnelle à ce travail.

Ainsi, qu'un gaz ou un autre corps augmente de volume en exerçant sur le milieu ambiant une pression qui soit constamment en équilibre avec sa force élastique et en éprouvant, par conséquent, de la part de ce milieu une réaction précisément égale, cette dilatation aura donné lieu à une quantité de travail et en même temps à une disparition de chaleur dont le rapport avec le travail obtenu sera toujours le même, quelle que soit la nature du corps, quelles que soient sa densité, sa force élastique et sa température au commencement et à la fin de l'opération.

Qu'un gaz ou tout autre corps soit, au contraire, réduit, par le travail dû à des forces extérieures, à diminuer de volume, il y aura en même temps production d'une quantité de chaleur qui sera dans le même rapport constant avec le travail mécanique dépensé. Si l'accroissement ou la diminution du volume du corps a lieu sans aucun développement de travail moteur ou sans application de travail mécanique externe, la quantité de chaleur restera invariable. Si l'on opère sur un gaz tel que l'air atmosphérique sec, par exemple, dont la chaleur spécifique, d'après les dernières expériences de M. Regnault, reste invariable, quelles que soient sa température et sa densité, l'accroissement de volume de ce gaz, s'il ne donne lieu à aucun travail mécanique externe, ne sera accompagné d'aucun abaissement de la température. Les mesures les plus précises du travail mécanique dépensé dans le frottement de corps solides ou liquides, et de la chaleur développée par suite de ce frottement, ont donné pour le rapport de la chaleur au travail des valeurs très-rapprochées les unes des autres, et de celles que l'on a pu déduire des phénomènes de dilatation ou de compression des gaz. Les choses se passent donc comme si la chaleur se transformait en travail mécanique et réciproquement, une même quantité de chaleur correspondant toujours à une même quantité de travail, ce qui justifie les expressions, aujourd'hui devenues usuelles, *d'équivalent mécanique de la chaleur* et *d'équivalent calorifique du travail mécanique*.

D'après l'ensemble des expériences qui ont été faites jusqu'à ce jour, on est autorisé à prendre pour équivalent mécanique d'une *calorie* (quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'un kilogr. d'eau) un travail de 424 kilogr. élevés à 1 mètre de hauteur. L'équivalent calorifique de 1 kilogr. élevé à 1 mètre de hauteur serait, par suite, $\frac{1}{424}$ de calorie. C'est ce que nous exprimerons brièvement en disant que l'équivalent mécanique de la chaleur est 424, et que l'équivalent calorifique du travail est $\frac{1}{424}$.

Le principe nouveau n'exclut pas d'ailleurs les idées de Carnot.

Dans les machines à feu, en effet, le travail mécanique résulte de l'action d'un corps, qui est alternativement dilaté et condensé entre deux sources de chaleur à des températures différentes et généralement à peu près fixes, le foyer et le condenseur, et il y a transmission de chaleur de la source supérieure à la source inférieure par un corps intermédiaire. En renversant le mode d'action de ces machines, on conçoit la possibilité de leur imprimer un mouvement inverse par un travail mécanique externe et de réaliser ainsi le passage de la chaleur de la source inférieure à la source supérieure. Seulement, d'après la nouvelle théorie, la chaleur versée dans la source inférieure est toujours moindre que la chaleur empruntée à la source supérieure dans le mouvement direct, et la chaleur versée dans la source supérieure est plus grande que la chaleur empruntée à la source inférieure dans le mouvement inverse. Le travail mécanique obtenu dans le premier cas et dépensé dans le second est toujours l'équivalent de la différence entre les quantités de chaleur puisée et versée, c'est-à-dire de la chaleur qui a disparu ou qui s'est ajoutée pendant l'opération. Nous verrons de plus qu'entre deux sources à des températures données le rapport du travail mécanique à la quantité de chaleur transmise d'une source à l'autre demeure, comme le rapport du travail à la chaleur perdue ou gagnée, constant et indépendant de la nature du corps intermédiaire employé, pourvu que celui-ci revienne, après l'opération terminée, identiquement à son état primitif, ainsi que l'avait dit Carnot. La nouvelle théorie confirme donc à cet égard ses vues en les complétant.

L'usage du langage algébrique et les développements qui suivent feront bien comprendre en quoi les deux théories se rapprochent et s'écartent l'une de l'autre.

III. Désignons par v le volume d'un corps sous l'unité de poids (1 kilogramme), par p sa force élastique, en vertu de laquelle il presse le milieu ambiant ou les corps environnants et est pressé par eux (p sera exprimé en kilogrammes par mètre carré de surface), par t sa température en degrés du thermomètre centigrade. De ces trois quantités deux suffisent pour déterminer la troisième. Ainsi, pour chaque corps, la température t est une

certaine fonction F du volume et de la force élastique, de sorte que l'on a :

$$t = F(p, v).$$

La quantité de chaleur totale contenue dans un corps est la même, toutes les fois que son volume, sa force élastique et sa température sont les mêmes. Comme d'ailleurs la température est déterminée, quand le volume et la force élastique le sont, la quantité totale de chaleur interne dépend, pour chaque corps, uniquement de son volume et de sa force élastique. Si donc U désigne cette chaleur totale, on aura entre U, p, v une relation de la forme :

$$U = f(p, v),$$

f étant une fonction différente de F.

Que le corps passe de la force élastique ou pression p et du volume v à une autre pression p_1 et à un volume v_1, la température et la chaleur contenue changeront en même temps, et l'on aura, en désignant par t_1, U_1 les nouvelles valeurs de t et de U,

$$t_1 = F(p_1, v_1),$$
$$U_1 = f(p_1, v_1),$$

donc :

$$t_1 - t = F(p_1, v_1) - F(p, v), \qquad (1)$$
$$U_1 - U = f(p_1, v_1) - f(p, v). \qquad (2)$$

Ainsi l'élévation de la température et l'accroissement de la chaleur interne du corps, en passant de la pression p et du volume v à la pression p_1 et au volume v_1, ne dépendent que de l'état initial et final. Carnot admettait, avec tous les physiciens et les géomètres de son temps, que la chaleur définitivement reçue de l'extérieur, ou émise au dehors par le corps passant du premier état au second, ne différait pas de l'accroissement ou de la diminution de la chaleur interne, de sorte qu'en désignant par Q cette quantité de chaleur on avait constamment $Q = U_1 - U$. Dans la théorie nouvelle, Q diffère de $U_1 - U$, toutes les fois que le passage du corps du premier état au second est accompagné d'un travail mécanique, exercé par lui sur les corps ambiants ou par les corps

ambiants sur lui ; ainsi la chaleur reçue par le corps ou émanée de lui et que nous appellerons la chaleur *dépensée*, en l'affectant du signe négatif lorsqu'elle sera au contraire recueillie ou produite, ne dépend pas seulement de l'état initial et final du corps, mais des états intermédiaires par lesquels il a passé pour arriver du premier au second. Si le corps, dans les changements graduels de volume qu'il éprouve, exerce constamment sur les corps ambiants et éprouve réciproquement de leur part une pression égale à sa propre force élastique, et si ses molécules parties de l'état de repos reviennent à la fin à l'état de repos, ou plus exactement si la somme des forces vives dont elles sont animées est la même avant et après le changement d'état, le travail mécanique développé par la dilatation du corps sera, comme on le fait voir dans les traités élémentaires de mécanique, exprimé par l'intégrale $\int_v^{v_1} p dv$, qui peut être positive ou négative. A désignant l'équivalent calorifique du travail, la quantité de chaleur $A \int_v^{v_1} p dv$ aura disparu ou aura été produite pendant le changement d'état du corps et ne contribuera en rien à l'accroissement positif ou négatif de sa chaleur interne. On aura, dans tous les cas, l'équation :

$$Q = U_1 - U + A \int_v^{v_1} p dv. \qquad (3)$$

Si l'on suppose que la force élastique et le volume varient non plus de quantités finies, mais de quantités infiniment petites dp et dv, $t_1 - t$, $U_1 - U$ deviendront les différentielles dt et dU. Q sera aussi une quantité infiniment petite que nous désignerons par dQ, et les équations (1), (2) et (3) seront remplacées par leurs différentielles, qui sont :

$$dt = \left(\frac{dt}{dp}\right) dp + \left(\frac{dt}{dv}\right) dv,$$

$$dU = \left(\frac{dU}{dp}\right) dp + \left(\frac{dU}{dv}\right) dv,$$

$$dQ = dU + Apdv = \left(\frac{dU}{dp}\right) dp + \left[\left(\frac{dU}{dv}\right) + Ap\right] dv.$$

$\left(\frac{dt}{dp}\right)$, $\left(\frac{dt}{dv}\right)$, $\left(\frac{dU}{dp}\right)$, $\left(\frac{dU}{dv}\right)$ désignent les dérivées partielles par rapport à chacune des variables p et v des fonctions respectives $F(p, v) = t$ et $f(p, v) = U$. Ces dérivées sont elles-mêmes des fonctions de p et de v. Je désignerai, pour rendre les raisonnements qui suivent plus faciles à suivre, la dérivée de $F(p, v)$ par rapport à la variable p, par la notation $F'_p(p, v)$, et par des notations analogues les autres dérivées partielles des fonctions F et f : moyennant cette notation, $\left(\frac{dt}{dp}\right)$ sera remplacé par $F'_p(p, v)$; $\left(\frac{dt}{dv}\right)$ par $F'_v(p, v)$; $\left(\frac{dU}{dp}\right)$ par $f'_p(p, v)$; $\left(\frac{dU}{dv}\right)$ par $f'_v(p, v)$. Les équations précédentes prennent ainsi la forme :

$$dt = F'_p(p, v)\,dp + F'_v(p, v)\,dv, \qquad (a)$$
$$dU = f'_p(p, v)\,dp + f'_v(p, v)\,dv, \qquad (b)$$
$$dQ = f'_p(p, v)\,dp + [f'_v(p, v) + Ap]\,dv. \qquad (c)$$

Les seconds membres des équations (a) et (b) sont les différentielles exactes et complètes de $F(p, v)$ et $f(p, v)$. Les principes élémentaires du calcul différentiel nous enseignent que la dérivée de $F'_p(p, v)$ par rapport à v, que nous désignerons, conformément à la notation convenue, par $F''_{p,v}(p, v)$, est égale à la dérivée de $F'_v(p, v)$ par rapport à p,

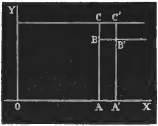
$$F''_{p,v}(p, v) = F''_{v,p}(p, v),$$

de même

$$f''_{p.v}(p, v) = f''_{v.p}(p.\ v).$$

Dans le second membre de l'équation (c), la dérivée par rapport à v du coefficient de dp sera $f''_{p.v}(p, v)$; la dérivée par rapport à v du coefficient de dv est $f''_{v.p}(p, v) + A$. Pour que le second membre de l'équation (c) fût la différentielle exacte d'une certaine fonction de p et de v, il faudrait que l'on eût $f''_{p.v}(p, v) = f''_{v.p}(p, v) + A$, ce qui est impossible, tant que A n'est pas nul, puisque $f''_{p.v}(p, v) = f''_{v.p}(p, v)$. Il suit de là que Q ne peut être exprimé d'une manière générale en fonction des valeurs initiales et finales de p et de v.

IV. Les principes fondamentaux de la théorie nouvelle sont pleinement confirmés par les expériences récentes de MM. Joule, Clausius, Regnault, Hirn, etc.; ils peuvent aussi être établis à priori par des considérations très-simples.



Représentons par l'abscisse OA et l'ordonnée AB le volume v et la force élastique ou pression p d'un corps quelconque sous l'unité de poids. Soit un point C′ infiniment voisin du point B sur la figure, et dont nous supposerons, pour fixer les idées, que les deux coordonnées OA′ et A′C′ surpassent respectivement les coordonnées OA et AB. Il sera toujours possible, au moyen d'une addition de chaleur, d'amener le corps du volume v, représenté par AB, au volume $v + dv$ représenté par OA′ et de la pression p représentée par AB à la pression $p + dp$ représentée par A′C′, et cela, en procédant d'une infinité de manières différentes.

1° Menons par le point C′ une parallèle à l'axe des abscisses, qui coupera en un point C le prolongement de l'ordonnée AB, et par le point B une autre parallèle au même axe qui coupera en B′ l'ordonnée A′C′. Pour amener le corps de l'état primitif représenté, quant à la pression et au volume, par la situation du point B à l'état infiniment voisin représenté par la situation du point C′, on peut concevoir qu'on le chauffe d'abord, en maintenant son volume absolument invariable, jusqu'à ce que sa force élastique, qui croîtra nécessairement, ainsi que la température, par l'addition de chaleur, soit devenne égale à $p + dp$ représenté par l'ordonnée AC égale à A′C′; soit ε la chaleur qu'il aura fallu lui communiquer, pour obtenir ce résultat.—Que le corps dont le volume est toujours v et dont la pression est devenue $p + dp$ soit maintenant chauffé de nouveau et soit libre de se dilater en exerçant sur le milieu ambiant et supportant de sa part la pression invariable $p + dp$, jusqu'à ce que son volume ait augmenté de dv représenté par CC′; soit ε' la chaleur qu'il aura fallu dépenser pour obtenir ce deuxième résultat. Voici donc le corps amené du

premier état au second par le chemin BCC′ et moyennant une dépense totale de chaleur égale à $\varepsilon + \varepsilon'$. En se dilatant, il aura exercé sur le milieu ambiant une pression constamment égale à $p + dp$, et donné lieu, par conséquent, à un travail mécanique externe représenté par l'aire du rectangle ACC′A′ et exprimé algébriquement par le produit $(p + dp)\, dv$ de sa hauteur $AC = p + dp$ par sa base infiniment petite $AA' = CC' = dv$. Il est clair, en outre, qu'il est possible de ramener le corps de l'état final représenté par la situation du point C′ à l'état primitif représenté par le point B, en le faisant rétrograder par le même chemin C′CB suivi au rebours, c'est-à-dire en lui enlevant d'abord la quantité de chaleur ε', tandis qu'il se contractera sous la pression constante $p + dp$, ce qui aura évidemment pour résultat de ramener son volume de $v + dv$ à v; puis en lui enlevant la quantité de chaleur ε, en l'empêchant de se contracter et le maintenant par l'application de forces convenables, au besoin, sous le volume déjà acquis v. Le résultat final de cette deuxième soustraction de chaleur sera évidemment de le ramener de la pression $p + dp$ à la pression p. Ainsi il sera revenu à son état primitif par la soustraction d'une quantité de chaleur égale à celle qu'il avait fallu dépenser pour le faire passer du premier état au second. Dans le retour à l'état primitif, la contraction du corps aura donné lieu à un travail mécanique exercé sur le corps par le milieu ambiant, et représenté par le rectangle AA′C′C et exprimé par le produit $(p + dp)\, dv$. Ainsi, finalement, la chaleur dépensée aura été intégralement et exactement restituée. Le travail mécanique exercé d'abord par le corps sur le milieu ambiant aura été compensé par un travail mécanique exactement égal, exercé par le milieu ambiant sur lui.

2° On peut aussi concevoir que le corps à la pression p et sous le volume v soit d'abord chauffé, avec liberté de se dilater sous la pression p maintenue constante, jusqu'à ce que son volume ait augmenté de dv représenté par $BB' = AA'$; soit ε'_1 la quantité de chaleur qu'il aura fallu dépenser pour obtenir ce résultat : puis, qu'arrivé au volume $v + dv$ il soit encore chauffé, le volume étant maintenu constant, jusqu'à ce que la pression ait augmenté de $dp = B'C'$ et soit devenue $p + dp$; soit ε_1 la quan-

tité de chaleur qu'il aura fallu dépenser pour obtenir ce second résultat. En se dilatant du volnme v au volume $v + dv$, sous la pression constante p, le corps aura exercé sur le milieu ambiant un travail mécanique représenté par l'aire du rectangle ABB'A' et exprimé algébriquement par le produit $p \times dv$ de sa hauteur $AB = p$ par sa base infiniment petite $AA' = dv$. Il est clair aussi que, par la soustraction de chaleur $\varepsilon_1 + \varepsilon_1'$ qu'il a fallu dépenser, on pourrait ramener le corps à son état initial, en rétrogradant par le chemin C'B'B suivi au rebours et que, dans cette marche rétrograde, le milieu ambiant aurait exercé sur le corps un travail mécanique représenté par le rectangle A'B'BA et exprimé par le produit pdv. On voit, en résumé, que les quantités de travail mécanique exercées ou subies par le corps, s'il est permis de s'exprimer ainsi, durant le passage de l'état représenté par le point B à l'état représenté par le point C', sont inégales, selon que le corps arrive d'un état à l'autre en suivant le chemin BCC' ou le chemin BB'C'. La différence entre ces quantités de travail est représentée dans la figure par le rectangle à côtés infiniment petits BCC'B' et exprimée algébriquement par le produit $dpdv$, égal à la différence $(p + dp)\, dv - pdv$.

Concevons maintenant que le corps soit amené de l'état B à l'état C' (qu'on nous permette d'employer, pour abréger, cette locution dont le sens ne peut rien avoir d'équivoque) par le chemin BCC', avec une dépense de chaleur $\varepsilon + \varepsilon'$ et la production de travail mécanique $(p + dp)\, dv$; pnis qu'il soit ramené de l'état C' à l'état primitif B, par le chemin C'B'B; il aura restitué la chaleur $\varepsilon_1' + \varepsilon_1$ et subi de la part du milieu ambiant un travail mécanique pdv.

Voici donc le corps ramené à l'état primitif B, après une évolution complète, durant laquelle il a été produit, en définitive, un travail mécanique égal à $(p + dp)\, dv - pdv = dpdv$. Il est impossible d'admettre que la quantité de chaleur $\varepsilon + \varepsilon'$ que le corps a reçue d'abord en allant de B à C' par C soit égale ou inférieure à la quantité de chaleur $\varepsilon_1' + \varepsilon_1$ qu'il a abandonnée ou restituée, en revenant de C' à B en passant par B'; car une telle supposition impliquerait la conséquence absurde d'un développement spontané, gratuit de travail mécanique, sans aucune dé-

pense de chaleur, ou la conséquence plus absurde encore d'une production gratuite et spontanée de travail mécanique et de chaleur tout à la fois. On a donc nécessairement $\varepsilon + \varepsilon' > \varepsilon_1' + \varepsilon_1$. Donc nous pouvons affirmer que la quantité de chaleur nécessaire pour modifier simultanément la pression et le volume d'un corps quelconqne de quantités infiniment petites ne dépend pas uniquement des modifications finales, mais qu'elle dépend encore de la marche suivie pour les réaliser.

V. On peut aller plus loin et démontrer que le rapport de la quantité de chaleur définitivement dépensée, dans une évolution complète d'un corps quelconque qui revient exactement à son état primitif, après avoir passé par plusieurs états intermédiaires, au travail mécanique définitivement réalisé est un nombre invariable pour tous les corps et dans toutes les circonstances. En effet, supposons qu'il soit possible d'obtenir, au moyen d'un corps X, une quantité de travail τ avec une dépense définitive de chaleur ν, telle que le rapport $\frac{\nu}{\tau} = A$ et, avec un autre corps Y, une quantité de travail τ', avec une dépense définitive de chaleur ν' telle que le rapport $\frac{\nu'}{\tau'}$ soit égal à A' différent de A. Par un nombre m d'évolutions complètes et semblables du corps X, nous obtiendrons une quantité de travail mécanique $m\tau$ avec une dépense totale de chaleur égale à $m\nu$ et, nous aurons, conformément à l'hypothèse, $m\tau = \frac{m\nu}{A}$.

Pour un nombre n d'évolutions complètes du corps Y, inverses de celles par lesquelles le corps X aura passé, nous dépenserons un travail mécanique externe égal à $n\tau'$; nous en obtiendrons une quantité de chaleur libre $n\nu'$ et, conformément encore à l'hypothèse posée, nous aurons $n\tau' = \frac{n\nu'}{A'}$.

En réunissant les m évolutions directes de X aux n évolutions inverses de Y, nous aurons, en définitive, dépensé une quantité de chaleur $m\nu - n\nu'$ et obtenu une quantité de travail mécanique $m\tau - n\tau' = \frac{m\nu}{A} - \frac{n\nu'}{A'}$. Si nous choisissons les nombres m et n

dont nous sommes maîtres de disposer, tels qu'ils soient en raison inverse de n et de n', nous aurons $mn = nn'$, c'est-à-dire que la chaleur dépensée sera nulle. Il faut donc aussi que le travail mécanique définitivement obtenu $m\tau - n\tau'$ soit nul également; car la supposition contraire impliquerait la production gratuite ou la destruction spontanée de travail mécanique, ce qui est absurde. Donc on doit avoir $m\tau - n\tau' = 0$, en même temps que $mn - nn' = 0$, ce qui ne peut avoir lieu qu'autant que A' ne diffère pas de A. Donc le rapport $\frac{n}{\tau}$ de la quantité de chaleur dépensée ou produite au travail mécanique obtenu ou dépensé est un nombre absolu, invariable pour tous les corps et dans toutes les circonstances. Ce rapport invariable, que nous désignerons par A, est l'équivalent calorifique du travail; inversement $\frac{1}{A}$ sera l'équivalent mécanique de la chaleur.

Désignons par c_1 la chaleur spécifique d'un corps à volume constant et par c sa chaleur spécifique à pression constante. c et c_1 seront généralement variables avec la température, la pression et le volume spécifique, et, comme la température est elle-même déterminée quand ces deux derniers éléments le sont, nous pouvons considérer c et c_1 comme des fonctions de p et de v. Leurs différentielles complètes seront donc composées de deux termes, comme les différentielles de la température t et de la chaleur interne U (§ III, page 15), et nous pourrons écrire :

$$dc = \left(\frac{dc}{dp}\right) dp + \left(\frac{dc}{dv}\right) dv; \qquad (\alpha)$$

$$dc_1 = \left(\frac{dc_1}{dp}\right) dp + \left(\frac{dc_1}{dv}\right) dv. \qquad (\beta)$$

La chaleur dépensée pour obtenir un accroissement BC$= dp$ de la pression p du corps, son volume OA demeurant constant, sera, en vertu de la définition même, exprimée par $c_1 \delta t$, c_1 désignant la chaleur spécifique à volume constant correspondante à la pression p et au volume v, et δt l'accroissement de la température t qui détermine l'accroissement de la pression. La valeur δt nous

est donnée par l'équation (a) du § III, en y faisant $dv = o$, puisque le volume ne varie pas, et nous avons en conséquence :

$$\delta t = dt = F'_p(p, v)\, dp, \text{ et } c_1 \delta t = c_1 F'_p(p, v)\, dp.$$

La quantité de chaleur nécessaire pour produire maintenant l'accroissement $CC' = dv$ du volume du corps, tandis que sa pression reste invariable et égale à $AC = p + dp$, sera exprimée par $c' \delta' t$, c' désignant la chaleur spécifique à volume constant correspondante à la pression $p + dp$ et au volume v, et $\delta' t$ l'accroissement de température qui accompagne l'accroissement du volume. Or c', en vertu de l'équation (α), surpasse c la chaleur spécifique correspondante à la pression initiale p et au volume v de $\left(\frac{dc}{dp}\right) dp$, de sorte que $c' = c + \left(\frac{dc}{dp}\right) dp$.

La valeur de $\delta' t$ est fournie par l'équation (a) du § III, en y faisant $dp = o$, puisque la pression reste constante, et y remplaçant p par $p + dp$. En conséquence,

$$c' \delta' t = \left(c + \left(\frac{dc}{dp}\right) dp\right) F'_v (p + dp, v)\, dv.$$

La quantité totale de chaleur dQ nécessaire pour amener le corps du volume v et de la pression p au volume $v + dv$ et à la pression $p + dp$, de l'état initial représenté par les coordonnées du point B à l'état infiniment voisin représenté par les coordonnées du point C′, par le chemin BCC′, est donc exprimée ainsi :

$$(1) \qquad dQ = c_1 F'_p(p, v)\, dp + cF'_v(p + dp, v)\, dv + \left(\frac{dc}{dp}\right) F'_v(p + dp, v)\, dp dv.$$

Nous trouverons de même, pour l'expression de la quantité de chaleur nécessaire pour amener le corps de l'état initial B à l'état final C′ par le chemin BB′C′, ou de la quantité de chaleur resti-

tuée quand le corps est ramené de l'état C' à l'état B, en rétrogradant par le même chemin :

$$(2) \qquad dQ = cF'_v\,(p, v)\,dv + c_1F'_p\,(p, v + dv)\,dp \\ + \left(\frac{dc_1}{dv}\right)F'_p\,(p, v + dv)\,dp\,dv.$$

Les valeurs (1) et (2) de dQ ne diffèrent entre elles que de quantités infiniment petites du second ordre, ainsi que cela doit être pour que l'excès de la première sur la seconde soit égal à l'équivalent calorifique du travail représenté par l'aire du rectangle infinitésimal BCC'B', lequel équivalent est exprimé par $A\,dp\,dv$.

En effaçant dans les seconds membres les infiniment petits du second ordre qui s'évanouissent devant les quantités infiniment petites du premier ordre, les derniers termes disparaissent, puisqu'ils renferment les deux facteurs dp et dv. On doit aussi substituer respectivement à $F'_v\,(p + dp, v)$ et $F'_p\,(p, v + dv)$ qui sont multipliés par dv et dp, les fonctions $F'_v\,(p, v)$, $F'_p\,(p, v)$ qui se rapportent à l'état initial B du corps et ne diffèrent des premières que de quantités infiniment petites, pourvu que F'_p et F'_v soient des fonctions continues de p et de v. Moyennant ces suppressions et substitutions, les valeurs (1) et (2) de dQ se réduisent l'une et l'autre à :

$$dQ = c_1\,F'_p\,(p, v)\,dp + cF'_v\,(p, v)\,dv,$$

qui, en reprenant les notations usuelles du calcul différentiel, s'écrira ainsi :

$$dQ = c_1\left(\frac{dt}{dp}\right)dp + c\left(\frac{dt}{dv}\right)dv. \qquad (A)$$

Cette valeur de dQ doit être identique avec celle du § III, p. 17 :

$$dQ = \left(\frac{dU}{dp}\right)dp + \left[\frac{dU}{dv} + Ap\right]dv,$$

et cette identité exige les deux équations :

$$c_1\left(\frac{dt}{dp}\right)=\left(\frac{dU}{dp}\right) \qquad \text{(B)}$$

$$c\left(\frac{dt}{dv}\right)=\left(\frac{dU}{dv}\right)+Ap. \qquad \text{(C)}$$

Enfin de l'équation $dt=\left(\frac{dt}{dp}\right)dp+\left(\frac{dt}{dv}\right)dv$, on tire :

$$\left(\frac{dt}{dp}\right)dp=dt-\left(\frac{dt}{dv}\right)dv, \text{ et } \left(\frac{dt}{dv}\right)dv=dt-\left(\frac{dt}{dp}\right)dp.$$

En remplaçant dans (A), $\left(\frac{dt}{dp}\right)dp$ ou $\left(\frac{dt}{dv}\right)dv$ par leurs valeurs respectives ci-dessus, on obtient ces deux expressions nouvelles de dQ :

$$dQ=c_1dt+(c-c_1)\left(\frac{dt}{dv}\right)dv; \qquad \text{(A')}$$

$$dQ=cdt-(c-c_1)\left(\frac{dt}{dp}\right)dp, \qquad \text{(A'')}$$

dont on pourra souvent faire usage.

En conservant dans les valeurs (1) et (2) les infiniment petits du second ordre, l'excès de la première valeur sur la seconde est égal à l'équivalent calorifique $A\,dpdv$ du travail $dpdv$, ce qui nous donne, en réunissant les termes où dp, dv et $dpdv$ entrent comme facteurs, l'équation :

$$c\Big[F'_v(p+dp,v)-F'_v(p,v)\Big]dv-c_1\Big[F'_p(p,v+dv)$$
$$-F'_p(p,v)\Big]dp+\Big[\left(\frac{dc}{dp}\right)F'_v(p+dp,v)$$
$$-\left(\frac{dc_1}{dv}\right)F'_p(p,v+dv)\Big]dpdv=A\,dpdv.$$

Or, $F'_v(p+dp,v)-F'_v(p,v)$ n'est autre chose que la dérivée seconde

$$F''_{v,p}(p,v)\times dp;$$

de même $F'_p(p, v + dv) - F'_p(p, v)$ n'est autre chose que la dérivée seconde

$$F''_{p.v}(p, v) \times dv,$$

et, comme on a : $F''_{p.v}(p, v) = F''_{v.p}(p, v) = \frac{d^2t}{dp\,dv}$, les deux premiers termes du premier membre de l'équation précédente se réduisent à :

$$(c - c_1)\, F''_{p.v}(p, v)\, dp dv \text{ ou } (c - c_1)\, \frac{d^2t}{dp\,dv}\, dp dv.$$

On doit aussi remplacer dans le dernier terme du premier membre $F'_v(p + dp, v)$ et $F'_p(p, v + dv)$ respectivement par les fonctions $F'_v(p, v)$, $F'_p(p, v)$ qui se rapportent à l'état initial du corps et ne diffèrent des premières que de quantités infiniment petites, lesquelles, multipliées par $dpdv$, donneraient des infiniment petits du troisième ordre qui s'évanouissent devant des infiniment petits du second ordre. Moyennant ces réductions et substitutions, en écrivant à la place de $F'_v(p, v)$, $F'_p(p, v)$ respectivement $\left(\frac{dt}{dv}\right)$ et $\left(\frac{dt}{dp}\right)$, et supprimant enfin le facteur $dpdv$ commun aux deux membres, l'équation devient :

$$(c - c_1)\, \frac{d^2t}{dp\,dv} + \left(\frac{dc}{dp}\right)\left(\frac{dt}{dv}\right) - \left(\frac{dc_1}{dv}\right)\left(\frac{dt}{dp}\right) = A, \quad (I$$

formule générale applicable à tous les corps.

S'il en existe pour lesquels la chaleur spécifique c à pression constante soit indépendante de la pression et la chaleur spécifique c_1 à volume constant indépendante du volume, on aura pour ces corps $\left(\frac{dc}{dp}\right) = o$ et $\left(\frac{dc_1}{dv}\right) = o$; la formule générale se réduit alors à :

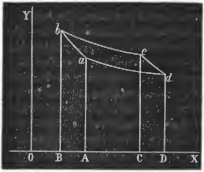
$$(c - c_1)\, \frac{d^2t}{dp\,dv} = A. \qquad (I^a)$$

Si, pour ces mêmes corps, la relation entre la température, le volume et la pression est telle que $\frac{d^2t}{dpdv}$ soit invariable, la différence $c - c_1$ des deux chaleurs spécifiques sera aussi constante.

Les corps qui suivraient, dans les variations simultanées de température, de pression et de volume, les lois de Mariotte et de Gay-Lussac satisferaient à la condition d'invariabilité de $\frac{d^2t}{dpdv}$. C'est ce qui a lieu, sinon rigoureusement, du moins à très-peu près, entre les limites fort écartées de pression et de température auxquelles M. Regnault a étendu ses expériences pour les gaz appelés permanents, parce qu'on n'est pas parvenu à les liquéfier, tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote. M. Regnault a constaté, en outre, que leur chaleur spécifique à pression constante n'éprouve aucun changement appréciable avec la pression, de sorte que l'on a pour ces corps $\left(\frac{dc}{dp}\right) = o$; il n'a fait aucune observation directe sur leur chaleur spécifique à volume constant. Mais tous les faits connus, parmi lesquels les plus saillants sont l'invariabilité même de la chalenr spécifique à pression constante et les très-remarquables expériences par lesquelles M. Joule et M. Regnault ont établi, chacnn de son côté, que l'augmentation de volume de ces gaz, lorsqu'elle a lieu sans production de travail mécanique extérieur, n'occasionne aucune variation de température, s'accordent pour montrer que ni l'écartement ou le rapprochement de leurs molécules, ni leur changement de position les unes par rapport aux autres ne donnent lieu à un travail mécanique *intra-moléculaire* appréciable. Si donc le volume d'un gaz est maintenu constant tandis qu'il est chauffé, aucune partie de la chaleur qu'il reçoit n'est convertie en travail mécanique extérieur ou intérieur. La totalité en est employée à élever sa température, dont l'élévation doit être, par conséquent, proportionnelle à cette chaleur, quel que soit le volume du gaz; en d'autres termes, la chaleur spécifique c_1 est indépendante du volume, comme la chaleur spécifique c l'est de la pression, et l'on a aussi $\left(\frac{dc_1}{dv}\right) = o$.

L'équation simple (I_a) peut donc être appliquée aux gaz per-

manents. On verra dans le chapitre suivant les conséquences de ce principe.



VI. Considérons maintenant un corps quelconque dont le poids soit égal à l'unité, dont le volume V soit représenté par l'abscisse OA et la pression p par l'ordonnée Aa. Soit t_0 la température de ce corps. Imaginons, suivant le mode de raisonnement employé par Carnot et M. Clapeyron, que le corps soit comprimé par des forces extérieures, sans addition ni soustraction de chaleur. Son volume diminuera et deviendra, par exemple, OB, moindre que OA ; la pression et la température augmenteront. Soient Bb la pression correspondante au volume diminué OB, et t_1 la température acquise à la fin de cette compression. Enfin, soit ab la courbe déterminée par les extrémités des ordonnées qui mesurent les pressions variables entre le volume OA et le volume OB. Laissons maintenant le corps se dilater et supposons que, pendant l'augmentation de volume, sa température t_1 soit maintenue constante par la chaleur qu'il reçoit d'une source indéfinie de chaleur à la température t_1. Soient bc la courbe des pressions variables entre le volume OB et le volume agrandi OC; Cc l'ordonnée qui mesure la pression correspondante à ce dernier volume. Isolons actuellement le corps de la source de chaleur à la température t_1, et laissons celui-ci se dilater encore, sans aucune addition ni soustraction de chaleur, jusqu'à ce que sa température, qui ira nécessairement en décroissant, soit redevenue égale à t_0. Soient OD et Dd le volume et la pression correspondante. Mettons alors le corps en communication avec une source indéfinie de chaleur à la température t_0, qui le maintiendra à cette température, tandis qu'il sera comprimé par l'application de forces extérieures jusqu'à ce qu'il soit

revenu à son volume primitif OA et par conséquent aussi à sa pression primitive A*a*, puisque la température t_0 est la même qu'à l'origine ; *ad* est la courbe des pressions variables et croissantes pendant la compression du corps. Le résultat définitif de cette évolution complète du corps sera manifestement une quantité de travail mécanique extérieur, mesuré par l'aire du quadrilatère curviligne *abcd*. Désignant par Q la chaleur puisée à la source supérieure et moyennant laquelle sa température t_1 a été maintenue, pendant la dilatation du volume OB au volume OC, par Q′ la quantité de chaleur versée dans la source inférieure, tandis que le corps était maintenu à la température t_0, en même temps qu'il était ramené, par des forces extérieures, du volume OD au volume primitif OA, la différence Q — Q′ de ces deux quantités de chaleur aura disparu durant l'évolution complète du corps, puisqu'il est revenu exactement à l'état dans lequel il se trouvait à l'origine, et, conformément à la nouvelle théorie, nous aurons, en appelant T le travail mécanique obtenu, mesuré par la surface du quadrilatère curviligne *abcd*, par A l'équivalent calorifique du travail mécanique :

$$Q - Q' = AT.$$

On peut aussi concevoir que le corps, dans une évolution complète inverse de la précédente, partant toujours du volume OA, de la pression A*a* et de la température t_0, se soit d'abord dilaté du volume OA au volume OD, en puisant dans la source de chaleur inférieure la chaleur nécessaire pour le maintenir à la température primitive t_0, quantité de chaleur qui serait manifestement la même que nous avons précédemment désignée par Q′ ; puis, qu'étant isolé de la source de chaleur, il soit comprimé par des forces extérieures, sans addition ni soustraction de chaleur, jusqu'à ce qu'il ait acquis, par l'effet même de la compression, la température t_1 (il est évident que son volume serait alors devenu égal à OC et sa pression à C*c*) ; puis que le corps, mis en communication avec la source supérieure de chaleur, soit comprimé par l'action de forces extérieures jusqu'à ce que son volume soit devenu égal à OB et sa pression à B*b*, la température étant tou-

jours t_1 ; qu'enfin il soit alors isolé de la source supérieure et qu'il se dilate, sans addition ni soustraction de chaleur, jusqu'à ce que sa température soit redescendue, par l'effet de la dilatation même, de t_1 à t_0. Son volume et sa pression seront en même temps revenus à leurs valeurs initiales : en un mot, le corps aura fait une évolution complète, durant laquelle les extrémités des ordonnées mesurant les pressions successives auront décrit le même quadrilatère curviligne *adcb* que dans l'évolution directe, mais en sens inverse. Ici, le travail mécanique dépensé par les forces extérieures pour opérer la compression du corps, en deux périodes successives de OD à OC et de OC à OB, surpassera le travail mécanique dû à la dilatation de OB à OA et de OA à OD, et la différence sera encore mesurée par l'aire du quadrilatère curviligne. La chaleur puisée par le corps à la source inférieure, tandis qu'il se dilatait, à la température constante t_0, de OA à OD sera égale à Q′, et le corps aura versé dans la source supérieure, pendant qu'il était comprimé de OC à OB, une quantité Q plus grande que Q′. La différence Q—Q′ sera encore égale à AT, T étant le travail mécanique définitivement dépensé, lequel est mesuré par l'aire du quadrilatère curviligne *abcd*.

En définitive, la première évolution, que nous appellerons *évolution directe*, se résume ainsi qu'il suit :

Quantité de chaleur puisée à la source supérieure à la température t_1.	Q
Quantité de chaleur versée à la source inférieure à la température t_0, ou qui a été transmise par le corps de la source la plus chaude à la source la moins chaude.	Q′
Chute de chaleur (produit de la chaleur transmise par l'écart des températures).	$Q'(t_1-t_0)$
Quantité de chaleur qui a disparu. . . .	$Q-Q'$
Travail mécanique *obtenu*.	$T=\frac{Q-Q'}{A}$

Les circonstances de la deuxième évolution, que nous appelons *évolution inverse*, se résument ainsi :

Quantité de chaleur puisée à la source inférieure à la température t_0.	Q′
Quantité de chaleur versée dans la source supérieure à la température t_1.	Q
Ascension de chaleur (produit de la chaleur transmise par l'écart des températures). . . .	$Q'(t_1 - t^0)$
Quantité de chaleur gagnée ou créée. . . .	$Q - Q'$
Travail mécanique *dépensé*.	$T = \frac{Q - Q'}{A}$

Remarquons qu'après deux évolutions du corps, l'une directe et l'autre inverse, les quantités de chaleur empruntées et restituées à chacune des sources de chaleur se compensent exactement, de sorte qu'aucune d'elles n'a ni perdu ni gagné de chalenr, de même que le travail mécanique obtenu est précisément compensé par le travail mécanique dépensé. Il doit en être ainsi ; car les deux sources de chaleur sont supposées parfaitement isolées l'une de l'autre; elles ne se transmettent de la chaleur que par l'intermédiaire du corps dont les changements de volume sont effectnés avec production ou par application d'un travail mécanique extérieur, et de plus la chaleur ne passe de la source au corps on inversement que par le fait même du travail mécanique dû à la dilatation ou appliqué à la compression, puisque le corps, tandis qu'il est en communication avec l'une des sources, est toujours supposé à la même température qu'elle. Il est donc impossible de concevoir une cause pour laquelle, à la suite de quantités de travail mécanique qui se compensent exactement, et alors que le corps ou les corps intermédiaires sont revenus exactement à leur état primitif de température, de pression et de volume, l'une des sources se trouverait avoir perdu ou gagné de la chalenr.

VII. Il résulte de ces considérations que, dans une évolution complète d'un corps quelconque entre deux sources de chaleur à des températures fixes et déterminées t_0 et t_1, le travail mécanique définitivement acquis ou dépensé n'est pas seulement dans un rapport constant avec la chaleur perdue ou gagnée $Q - Q'$, mais qu'il

est aussi dans des rapports constants avec chacune des quantités de chaleur Q et Q′ puisées ou versées par le corps intermédiaire dans chacune des sources, quelle que soit la nature de ce corps.

Soient, en effet, T le travail mécanique définitivement produit par un corps X, dans une évolution complète semblable à celle que nous avons décrite, entre deux sources de chaleur, aux températures t_0 et t_1; Q, Q′ les quantités de chaleur respectivement empruntée à la source supérieure (t_0) et amenée à la source inférieure (t_1); A l'équivalent calorifique du travail; nous aurons $\frac{Q-Q'}{T}=A$. Soient T_1 le travail mécanique définitivement produit par un autre corps Y, dans une évolution complète entre les deux mêmes sources de chaleur; Q_1, Q'_1 les quantités de chaleur respectivement empruntée à la première (t_0) et amenée à la seconde (t_1), nous aurons,

$$\frac{Q_1-Q'_1}{T_1}=A.$$

Je dis de plus que l'on aura aussi :

$$\frac{Q}{T}=\frac{Q_1}{T_1}=C,$$

$$\frac{Q'}{T}=\frac{Q'_1}{T_1}=C',$$

C et C′ étant des nombres constants et indépendants de la nature des corps X et Y.

Concevons, en effet, que le corps X fasse un nombre m d'évolutions complètes et directes entre les sources de chaleur données (j'appelle évolution directe celle qui procure définitivement un travail mécanique exercé par le corps sur le milieu ambiant). Le travail mécanique réalisé sera mT, la quantité de chaleur puisée à la source supérieure m Q, la chaleur versée dans la source inférieure m Q′, et l'on aura,

$$mT = \frac{1}{A}(mQ - mQ').$$

Que le corps Y exécute un nombre n d'évolutions complètes et inverses entre les deux sources (j'appelle évolution inverse celle qui exige définitivement un travail mécanique externe appliqué à la compression du corps); le travail mécanique dépensé sera nT_1, la chaleur puisée dans la source inférieure sera nQ', et la chaleur versée dans la source supérieure nQ_1; nous aurons

$$nT_1 = \frac{1}{A}(nQ_1 - nQ'_1).$$

Prenons les nombres arbitraires m et n inversement proportionnels à T et T_1, de façon que l'on ait $\frac{T}{T_1} = \frac{n}{m}$; on aura $mT = nT_1$ et par conséquent

$$mQ - mQ' = nQ_1 - nQ'_1.$$

Les quantités de travail mécanique obtenues et dépensées, dans tout l'ensemble des opérations, se compenseront exactement et donneront une somme algébrique nulle. Il n'y aura donc aucune raison pour que l'une quelconque des deux sources ait définitivement perdu ou gagné de la chaleur. Les quantités empruntées devront être exactement compensées par les quantités versées dans chacune d'elles.

Or la chaleur empruntée à la source supérieure est. . mQ
La chaleur versée dans la même source est. . . . nQ_1

donc $$mQ = nQ_1 \text{ et } \frac{Q}{Q_1} = \frac{n}{m}.$$

De même la chaleur empruntée à la source inférieure est. nQ'_1
La chaleur amenée à la même source est. . . . . mQ'

donc $$mQ' = nQ'_1 \text{ et } \frac{Q'}{Q'_1} = \frac{n}{m}.$$

D'ailleurs, de l'équation $mQ - mQ' = nQ_1 - nQ'_1$, il résulte que :

$$\frac{Q - Q'}{Q_1 - Q'_1} = \frac{n}{m};$$

donc :

$$\frac{Q}{Q_1} = \frac{Q'}{Q'_1} = \frac{Q - Q'}{Q_1 - Q'_1} = \frac{T}{T_1};$$

d'où l'on tire :

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} = C; \quad \frac{Q'}{T} = \frac{Q'_1}{T_1} = C'.$$

Ainsi, pour des températures fixes et déterminées des deux sources de chaleur, le rapport du travail mécanique obtenu est dans des rapports constants avec la quantité de chaleur puisée à la source supérieure, et avec la quantité de chaleur transmise à la source inférieure; quelle que soit la nature du corps employé comme intermédiaire. C'est le principe posé par Carnot, modifié seulement en ce que la chaleur transmise n'est pas égale, comme l'admettait Carnot, à la chaleur puisée à la source supérieure.

Des équations

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} = C,$$

$$\frac{Q'}{T} = \frac{Q'_1}{T_1} = C',$$

on tire, en les divisant membre à membre,

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{Q_1}{Q'_1} = \frac{C}{C'}.$$

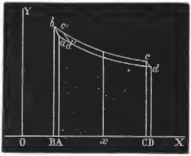
On voit que, si le rapport $\frac{Q}{Q'}$ de la chaleur puisée à la source supérieure à la chaleur transmise à la source inférieure n'est pas, dans tous les cas, égal à 1, comme l'admettait Carnot, ce rapport

reste néanmoins invariable et indépendant de la nature du corps employé comme intermédiaire entre deux sources de chaleur à des températures déterminées. Il dépend donc seulement des températures t_0 et t_1 de ces deux sources.

VIII. Supposons que l'écart entre les températures des deux sources soit infiniment petit; t désignant la température de la source inférieure, $t + dt$ sera celle de la source supérieure. On aura toujours, en conservant, d'ailleurs, les mêmes notations que précédemment, l'équation :

$$Q - Q' = AT,$$

dans laquelle le travail T est mesuré par l'aire du quadrilatère curviligne *abcd*, dont les deux côtés finis *ad* et *bc* s'écartent infiniment peu l'un de l'autre. Il suffit d'un coup d'œil jeté sur la figure, pour voir que la différence entre les ordonnées de ces deux courbes correspondantes à une



même abscisse quelconque Ox du corps est la mesure de l'accroissement de force élastique correspondant à l'élévation infiniment petite dt de la température t, sous le volume constant v représenté par Ox. Cet accroissement de force élastique correspondant au volume v étant représenté par dp, les éléments du calcul intégral apprennent qu'en négligeant les infiniment petits du second ordre l'aire du quadrilatère curviligne est exprimée par l'intégrale $\int_{v_0}^{v} dpdv$, v_0 désignant le volume initial OA et v le volume final OD. Nous pouvons donc substituer au travail mécanique

obtenu T l'intégrale $\int_{v_0}^{v} dpdv$, ce qui donne

$$Q - Q' = A \int_{v_0}^{v} dpdv. \qquad (a)$$

Rappelons encore que dp est l'accroissement de la pression p qui correspond à un accroissement dt de la température, le volume v demeurant invariable.

Q′ est la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir la température du corps invariablement égale à t, tandis qu'il se dilate du volume $v_0 = OA$ au volume $OD = v$. Cette quantité de chaleur dépendra de la nature du corps et de la température t, dont elle sera une fonction que nous désignerons par F (t).

Q est la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir la température du même corps invariablement égale à $t + dt$, tandis qu'il se dilate entre les mêmes limites de volume v_0 et v; donc Q est précisément ce que devient Q′ lorsque, toutes choses restant d'ailleurs égales, la température est $t + dt$ au lieu de t. Donc,

$$Q = F(t + dt)$$

et

$$Q - Q' = F(t + dt) - F(t) = F'(t)\, dt,$$

F′ (t) désignant la dérivée de F (t). La fonction F et sa dérivée changeront avec la nature du corps employé comme intermédiaire entre les deux sources de chaleur; mais nous savons qu'il n'en est pas ainsi du rapport $\frac{Q}{Q'}$, lequel est absolument indépendant de la nature du corps intermédiaire employé et ne peut être, par conséquent ici, fonction que de t et de dt.

Or

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{F(t + dt)}{F(t)} = \frac{F(t) + F'(t)\, dt}{F(t)} = 1 + \frac{F'(t)}{F(t)} dt;$$

donc $\frac{F'(t)}{F(t)}$ est une fonction de la température t, absolument indépendante de la nature du corps employé comme intermédiaire et qui reste la même pour tous les corps. Multipliant les deux membres de l'équation précédente par Q′, il vient :

$$Q = Q' + Q' \frac{F'(t)}{F(t)} dt, \text{ et } Q - Q' = Q' \frac{F'(t)}{F(t)} dt$$

Substituant cette valeur de Q — Q′ dans l'équation (a), celle-ci devient :

$$Q' \frac{F'(t)}{F(t)} dt = A \int_{v_0}^{v} dp dv,$$

$$Q' dt = A \frac{F(t)}{F'(t)} \int_{v_0}^{v} dp dv.$$

Nous pouvons remplacer $\frac{F'(t)}{F(t)}$ par $\varphi(t)$, $\varphi(t)$ désignant une fonction de la température qui est la même pour tous les corps, et écrire l'équation précédente sous la forme

$$Q' dt = A \varphi(t) \int_{v_0}^{v} dp dv. \qquad (b)$$

Q′ est, je le rappelle encore, la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir invariable la température t du corps, tandis qu'il se dilate du volume v_0 au volume quelconque v.

Supposons maintenant que la différence entre le volume initial et le volume final décroisse au-dessous de toute grandeur assignable, devienne en un mot infiniment petite. Cet accroissement infinitésimal du volume étant exprimé par dv, le travail obtenu sera représenté par le quadrilatère à côtés infiniment petits $abc'd'$, lequel, à la limite, se confond avec un parallélogramme équivalent au rectangle qui a pour base dp et pour hauteur dv, dont l'aire est

exprimée en conséquence par $dpdv$. C'est au reste ce qui résulte immédiatement de ce que le travail provenant d'une dilatation infiniment petite dv est la différentielle par rapport à la variable v de l'intégrale $\int_{v_0}^{v} dpdv$ qui exprime le travail correspondant à une dilatation finie $v - v_0$, et cette différentielle est simplement la quantité $dpdv$ qui se trouve sous le signe de l'intégration; dp, dans ce produit, désigne toujours l'accroissement de pression correspondant à l'accroissement dt de la températnre, le volume demeurant invariable. Dans cette même hypothèse d'une dilatation infiniment petite, Q' doit être évidemment remplacé par la différentielle dQ, Q exprimant la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir le corps à la température constante t, tandis que son volume augmente d'une quantité finie $v - v_0$, à partir du volume initial v_0, et que sa pression ou force élastique diminue en conséquence. En définitive, l'équation (*b*), différentiée par rapport à la variable v, nous donne l'équation différentielle du second ordre :

$$dQdt = A\varphi\,(t)\,dpdv,$$

dans laquelle $\varphi\,(t)$ est nne fonction de la température seule, qui reste la même pour tous les corps, où v et t sont les deux variables indépendantes et dans laquelle dQ et dp ont les significations que nous avons indiquées d'une façon précise.

IX. En combinant les équations (*a*), (*b*), (*c*) dn § III avec celle qui forme la conclusion du § précédent, on arrive à des équations en quantités finies qui trouveront des applications fréquentes. Je transcris ici les équations (*a*), (*b*), (*c*).

$$dt = F'_p\,(p, v)\,dp + F'_v\,(p, v)\,dv = \left(\frac{dt}{dp}\right) dp + \left(\frac{dt}{dv}\right) dv, \qquad (a)$$

$$dU = f'_p\,(p, v)\,dp + f'_v\,(p, v)\,dv = Xdp + Ydv, \qquad (b)$$

$$dQ = Xdp + (Y + Ap)\,dv. \qquad (c)$$

J'ai remplacé, dans l'équation (*a*), les dérivées partielles F'_p, F'_v, par les notations usuelles $\left(\frac{dt}{dp}\right)$, $\left(\frac{dt}{dv}\right)$.

J'ai substitué, pour abréger, dans les équations (*b*) et (*c*), X et Y aux dérivées partielles f'_p, f'_v de la fonction $f(p,v)$ qui représente la chaleur interne U du corps, sur quoi il faut bien se souvenir que dU étant la différentielle complète d'une fonction de p et de v, X et Y sont des fonctions de p et de v assujetties à la condition :

$$\frac{dX}{dv}=\frac{dY}{dp}.$$

Ceci entendu, voyons comment dQ et dp doivent être exprimés, quand on considère comme indépendantes les deux variables t et v, dans notre équation :

$$dQdt = A\varphi(t)\, dpdv. \qquad (m)$$

Quant à la différentielle dQ, elle se rapporte au cas où, la température restant constante et égale t, la pression et le volume varient seuls et simultanément. Pour exprimer que la température est constante, il faut faire $dt = o$ dans l'équation (*a*), qui devient alors :

$$\left(\frac{dt}{dp}\right) dp + \left(\frac{dt}{dv}\right) dv = 0,$$

d'où l'on tire

$$dp = -\frac{\left(\frac{dt}{dv}\right)}{\left(\frac{dt}{dp}\right)} dv.$$

Cette valeur de dp étant portée dans l'équation (*c*) nous fournira la valeur cherchée de dQ, qui est par conséquent :

$$dQ = \left(-X\frac{\left(\frac{dt}{dv}\right)}{\left(\frac{dt}{dp}\right)} + Y + Ap\right) dv,$$

ou bien

$$dQ = \frac{(Y + Ap)\left(\frac{dt}{dp}\right) - X\left(\frac{dt}{dv}\right)}{\left(\frac{dt}{dp}\right)} dv.$$

Quant à dp qui figure dans le second membre de l'équation (m), cette différentielle doit être prise pour un accroissement dt de la température, le volume demeurant invariable. Il suffira donc, pour l'obtenir, de poser $dv = o$ dans l'équation (a), qui se réduit alors à :

$$dt = \left(\frac{dt}{dp}\right) dp,$$

d'où

$$dp = \frac{dt}{\left(\frac{dt}{dp}\right)}.$$

Substituant ces valeurs de dQ et de dp dans notre équation (m), nous trouvons, après avoir supprimé dans les deux membres le facteur commun $\frac{dtdv}{\left(\frac{dp}{dt}\right)}$,

$$(Y + Ap)\left(\frac{dt}{dp}\right) - X\left(\frac{dt}{dv}\right) = A\varphi(t). \qquad (n)$$

X. c_1 désignant la chaleur spécifique d'un corps à volume constant et c sa chaleur spécifique à pression constante, la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de ce corps, sous l'unité de poids, d'une quantité dt, v étant considéré comme constant, sera exprimée par $c_1\,dt$. Pour exprimer que v est constant, nous devons faire $dv = o$ dans l'équation (a), qui nous donne alors $dt = \left(\frac{dt}{dp}\right) dp$, par suite :

$c_1\,dt = c_1\left(\frac{dt}{dp}\right) dp$. Mais l'équation (c) peut nous donner la

quantité de chaleur nécessaire pour produire un accroissement dp de la pression, v demeurant constant; il suffit d'y faire $dv = 0$; on a alors $dQ = Xdp$. La valeur de dQ ainsi déterminée doit évidemment être égale à $c_1 \left(\frac{dt}{dp}\right) dp$. Donc $Xdp = c_1 \left(\frac{dt}{dp}\right) dp$ et en supprimant le facteur dp dans les deux membres : $X = c_1 \left(\frac{dt}{dp}\right)$.

De même, la quantité de chaleur nécessaire pour élever de dt la température du corps, qui se dilate sous la pression constante p, sera exprimée par cdt, ou par $c \left(\frac{dt}{dv}\right) dv$, en remplaçant dt par la valeur tirée de l'équation (a) où l'on a fait $dp = 0$, afin d'exprimer que la pression p demeure constante. L'équation (c) nous donne, en y faisant $dp=0$, pour la quantité de chaleur dépensée qui correspond à un accroissement dv du volume, sous la pression constante p : $dQ = (Y + Ap)\, dv$; égalant ces deux expressions de la chaleur nécessaire pour arriver à un résultat identique, on a :

$$(Y + Ap)\, dv = c \left(\frac{dt}{dv}\right) dv,$$

et, en supprimant le facteur commun dv,

$$Y + Ap = c \left(\frac{dt}{dv}\right).$$

Substituant maintenant ces valeurs de X et de $Y + Ap$ dans l'équation (n), celle-ci devient :

$$(c - c_1) \left(\frac{dt}{dp}\right) \left(\frac{dt}{dv}\right) = A\varphi(t). \qquad \text{(II)}$$

En rapprochant cette équation de celle du § V

$$(c - c_1) \frac{d^2 t}{dp\, dv} = A \qquad \text{(I.)}$$

applicable aux corps dont les chaleurs spécifiques c et c_1 seraient

indépendantes, la première de la pression et la seconde du volume, et divisant l'une par l'autre pour éliminer $c - c_1$, il vient :

$$\frac{\left(\frac{dt}{dp}\right) \times \left(\frac{dt}{dv}\right)}{\frac{d^2t}{dp\,dv}} = \varphi(t), \qquad \text{(III)}$$

relation très-simple entre la fonction $\varphi(t)$, qui est la même pour tous les corps, et les fonctions dérivées de celle qui exprime la température t d'un corps satisfaisant à la condition précédente. Pour déterminer cette fonction générale, il suffirait de connaître, pour un seul de ces corps, s'il en existe de tels, la relation algébrique $t = F(p, v)$ qui donne sa température en fonction de son volume spécifique et de la pression à laquelle sa force élastique fait équilibre.

CHAPITRE II.

DES GAZ PERMANENTS.

XI. Il résulte des expériences de M. Regnault qu'aucun gaz ne suit exactement, dans les limites de température et de densité où il a opéré, les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Néanmoins quelques gaz que l'on n'est point encore parvenu à liquéfier et en particulier l'air atmosphérique et ses deux éléments oxygène et azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone et le deutoxyde d'azote s'en écartent extrêmement peu.

La loi de Mariotte consiste en ceci que, lorsque le volume d'une masse de gaz augmente ou diminue, la température demeurant constante, la force élastique ou pression du gaz diminue ou augmente en raison inverse, de telle sorte que le produit pv reste invariable. Le tableau suivant, emprunté au mémoire de M. Regnault, fait voir dans quelle étendue l'air atmosphérique sec s'écarte de la loi de Mariotte. Les expériences ont été faites à la température de 9°.

Volume en centimètres cubes.	Force élastique en millimètres de mercure.	Produit.
v	p	$p \times v$
1914,90.	776,49.	148747
759,89.	1954,96.	148555
260,88.	5670,82.	147940

Le produit pv diminue un peu à mesure que le volume v diminue et que la pression p augmente; mais la diminution est extrêmement petite. Si l'on calcule, d'après la loi de Mariotte, en partant du volume 1,914$^{c.cub.}$,90 et de la force élastique 776$^{mill.}$,49, la pression qui doit correspondre au volume 260$^{c.cub.}$,88, on trouve 5,701$^{mill.}$,76 au lieu de 5,670$^{mill.}$,82, différence 30$^{mill.}$,94. Le résultat calculé ne s'écarte du résultat observé que de $\frac{54}{10000}$ de celui-ci, pour une compression qui a réduit le volume à moins de $\frac{1}{7,3}$ du volume primitif.

Pour l'hydrogène, les expériences de M. Regnault faites à la température de 4°,22 et consignées dans le premier volume de ses recherches permettent de dresser le tableau suivant :

Volume.	Force élastique.	Produit.
v	p	$p \times v$
1939,17.	3992,10.	7741361
969,86.	7999,09.	7757997
563,34.	13832,05.	7792147
389,95.	20110,99.	7842281

On voit que pour l'hydrogène le produit pv va en croissant, à mesure que le volume diminue et que la pression augmente. C'est l'inverse de ce qui a lieu pour l'air atmosphérique et tous les autres gaz.

Ces dernières expériences ne sont point comparables aux expériences sur l'air atmosphérique rapportées plus haut, parce que les pressions sont beaucoup plus considérables. Pour avoir une idée de l'étendue dans laquelle le gaz hydrogène s'écarte de la loi de Mariotte, on peut comparer les deux premières lignes du tableau. En partant du volume $v = 1,939,17$ et de la force élastique $p = 3,992^{mill.},10$, la loi de Mariotte donne pour la force élastique correspondante au volume moitié moindre 969,86, 7,981$^{mill.}$,94 au lieu de 7,999,09, résultat observé. La différence 17$^{mill.}$,15 n'est que de $\frac{21}{10000}$ de celui-ci.

Le gaz acide carbonique s'écarte beaucoup plus de la loi de

Mariotte, comme le montre le tableau suivant, extrait du second volume des expériences de M. Regnault.

Volume.	Force élastique.	Produit.
v	p	$p \times v$
1914,90.	774,03.	148219
759,89.	1930,86.	146724
622,78.	2346,43.	146132
260,88.	5449,66.	142171

La loi de Mariotte donnerait, en partant des résultats consignés dans la première ligne du tableau, pour la force élastique correspondante au volume 260,88, 5,681$^{\text{mill.}}$,50 au lieu de 5,449,66, résultat observé. La différence s'élève à 231$^{\text{mill.}}$,84; elle représente plus des $\frac{42}{1000}$ du résultat observé.

Voici le tableau donné par M. Regnault des expériences qu'il a faites à la température de 7°,7 sur divers gaz :

	p		p'	$\frac{p'}{p}$	$\frac{pv}{p'v'}$
Air atmosphérique. . . .	702$^{\text{mil.}}$	,78	1457,61	2,074	1,00215
Deutoxyde d'azote. . . .	720	,08	1416,33	1,967	1,00285
Oxyde de carbone. . . .	703	,18	1457,28	2,072	1,00293
Hydrogène protocarboné.	706	,53	1383,73	1,958	1,00634
Protoxyde d'azote. . . .	703	,10	1448,63	2,060	1,00651
Acide carbonique.	774	,03	1550,63	2,003	1,00722
Gaz acide chlorhydrique.	708	,93	1460,03	2,059	1,00925
— acide sulfhydrique. .	722	,53	1409,93	1,951	1,01083
Gaz ammoniac.	703	,53	1435,33	2,040	1,01881
Gaz acide sulfureux. . . .	697	,83	1341,58	1.922	1,02088
Cyanogène.	703	,48	1428,58	2,031	1,02353
Hydrogène.	3992	,10	7999,09	2,004	0,99785

La dernière ligne du tableau précédent est calculée d'après les expériences dont les résultats sont consignés dans les deux premières lignes du tableau des expériences sur la compressibilité de l'hydrogène, que j'ai empruntées au premier volume de M. Regnault. L'azote et l'oxygène s'écartent de la loi de Mariotte sensiblement comme l'air atmosphérique sec.

En définitive, l'écart est extrêmement faible pour tous les gaz que l'on n'est point encore parvenu à liquéfier, à l'exception toutefois de l'hydrogène protocarboné. M. Regnault soupçonne que cette exception unique tient à la présence de quelque substance étrangère. Les rapports précédents changent d'ailleurs notablement avec la température.

XII. La loi de Gay-Lussac consiste en ce que tous les gaz soumis à une pression invariable et d'ailleurs quelconque se dilateraient uniformément, à mesure que la température s'élève. L'accroissement de volume serait, pour chaque degré du thermomètre centigrade, égal à la fraction 0,00375 du volume qu'occuperait le gaz à 0°, sous la même pression.

Il résulte des expériences de MM. Rudberg et Regnault que le coefficient de dilatation 0,00375 donné par les expériences de Gay-Lussac est trop élevé. Les expériences de M. Regnault montrent 1° que l'air atmosphérique, sous une pression constante voisine de la pression barométrique ordinaire, se dilate entre 0° et 100° du thermomètre centigrade, de la fraction 0,367 du volume à 0°, ce qui donne pour chaque degré du thermomètre, en supposant la dilatation uniforme, une dilatation égale seulement à $0{,}00367 = \frac{1}{272{,}5}$, soit $\frac{1}{273}$ du volume à 0°, au lieu de 0,00375; 2° que le coefficient de dilatation de l'air atmosphérique augmente sensiblement avec la pression; 3° que le coefficient de dilatation n'est pas le même pour tous les gaz.

Voici le tableau des accroissements de volume que prennent divers gaz soumis à une pression constante, voisine de la pression barométrique ordinaire (760 millim. de mercure), lorsqu'ils sont échauffés de 0 à 100° :

Hydrogène.	0,3661
Air atmosphérique.	0,367
Oxyde de carbone.	0,3669
Acide carbonique.	0,3710
Protoxyde d'azote.	0,3719
Acide sulfureux.	0,3903
Cyanogène.	0,3877

Pour tous les gaz, excepté l'hydrogène, le coefficient de dilatation augmente avec la pression et la densité. M. Regnault a trouvé pour la dilatation de 0 à 100°, sous pression constante :

Pour l'air atmosphérique, sous la pression constante,

de 760 millim. de mercure.	0,36706
de 2525 id.	0,36944
de 2620 id.	0,36964

Pour l'hydrogène sous la pression

de 760 millim. de mercure.	0,36613
de 2545 id.	0,36616

La différence ne dépasse pas les erreurs possibles, et on peut admettre que l'hydrogène entre 0 et 100°, sous la pression de 760 et sous celle de 2,545 millim. de mercure, se dilate de la même fraction de son volume primitif.

Pour l'acide carbonique, entre 0 et 100°, la dilatation est, sous la pression constante,

de 760 millim.	0,37099
de 2520 id.	0,38455

Pour l'acide sulfureux, sous la pression

de 760 millim.	0,3902
de 980 id.	0,398

En résumé, pour les gaz que l'on n'est point parvenu à liquéfier, le coefficient de dilatation, sans être rigoureusement constant, varie assez peu d'un gaz à un autre, et ne subit pour un même gaz que des variations peu considérables avec la densité. Ainsi, pour l'air atmosphérique, le coefficient de dilatation entre 0 et 100° serait, d'après les expériences, de 0,36482 pour une pression variable de 109$^{\text{mill.}}$,72 à 149$^{\text{mill.}}$,32 de mercure et s'élèverait à 0,37091 pour une pression variable de 3,655$^{\text{mill.}}$,56 à 4,992$^{\text{mill.}}$,09. La densité a varié, dans ces expériences, dans le rapport de 1 à 33,3 et le coefficient de dilatation dans le rapport

de 365 à 371 seulement. M. Regnault conclut de l'ensemble de ses expériences que la constance du coefficient de dilatation est une loi limite qui s'appliquerait aux gaz dans un état de dilatation extrême, et qui s'écarte d'autant plus de la réalité que leurs particules sont plus rapprochées.

XIII. Il résulte des dernières expériences de M. Regnault que la chaleur spécifique sous pression constante de l'air, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et généralement des autres gaz permanents que l'on n'est point encore parvenu à liquéfier, est un nombre constant pour chaque gaz, indépendant de la température et de la pression. En faisant circuler dans le serpentin du calorimètre de l'air atmosphérique, avec une assez grande lenteur pour que la pression du gaz, qui s'écoulait librement dans l'atmosphère, n'éprouvât qu'une diminution très-peu sensible depuis son entrée jusqu'à sa sortie, M. Regnault a trouvé pour la chaleur spécifique de l'air en poids, c'est-à-dire pour la quantité de chaleur dépensée pour élever d'un degré la température d'un kilogramme d'air, qui se dilate sous la pression constante de l'atmosphère, la chaleur spécifique de l'eau étant prise pour unité,

Entre — 30° et + 10°. . .	0,23771
Entre ... 0 et + 100°. . .	0,23741
Entre ... 0 et + 200°. . .	0,23751

La moyenne de ces nombres, dont les différences tombent dans les limites des erreurs d'observation, est 0,23754, et l'on doit admettre que cette chaleur spécifique est constante entre — 30° et + 200°.

En opérant au moyen d'un même appareil et suivant la même méthode sur de l'air atmosphérique, traversant le calorimètre sous une pression de 3 mètres de mercure, près de 4 atmosphères, et sur de l'air qui le traversait sous une pression très-voisine de l'atmosphère, M. Regnault a trouvé, pour la chaleur spécifique, des valeurs presque identiques. Dans plusieurs autres séries d'expériences où la pression constante sous laquelle l'air traversait le calorimètre a varié de 1 à 12$^{atm.}$,4, les chaleurs spécifiques ont

varié entre deux limites extrêmes, qui sont entre elles dans le rapport des nombres 11009 et 11308; ces variations ont été, en outre, irrégulières et sans aucune relation appréciable avec la pression. En conséquence, M. Regnault conclut que la chaleur spécifique de l'air en poids, sous pression constante, est indépendante de la température et de la densité; la valeur moyenne qui résulte de toutes ses expériences est 0,23754.

La chaleur spécifique de l'air, sous pression constante, en poids, étant invariable, il en résulte que la même chaleur spécifique en volume, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température de l'unité de volume d'air qui se dilaterait sous une pression constante, mesure de sa propre force élastique, est proportionnelle à la densité.

Hydrogène. — La chaleur spécifique de l'hydrogène traversant le calorimètre sous une pression égale à celle de l'atmosphère a été trouvée égale à 3,4090 en poids, celle de l'eau étant prise pour unité, en opérant entre 0 et 200°. En opérant entre — 30° et + 8°, M. Regnault a trouvé 3,3996, nombre qui ne diffère pas sensiblement du premier.

Opérant ensuite sous des pressions qui ont varié de 1 à 9 atmosphères, la chaleur spécifique de l'hydrogène a été trouvée la même, sauf des variations irrégulières et très-petites que l'on ne peut attribuer qu'aux erreurs d'observation.

La chaleur spécifique de l'hydrogène en poids, sous pression constante, est donc un nombre constant, quelles que soient la température et la pression; ce nombre est 3,4090.

La densité de l'hydrogène est 0,0692, celle de l'air atmosphérique sec étant prise pour unité. Il suit de là que, si la chaleur spécifique de l'air en volume est représentée par 0,2375, celle de l'hydrogène en volume le sera par le produit $3,4090 \times 0,0692 = 0,2359$; la chaleur spécifique de l'hydrogène en volume, sous pression constante, est donc sensiblement égale à celle de l'air atmosphérique.

Oxyde de carbone. — La chaleur spécifique de l'oxyde de carbone en poids, sous pression constante, entre 0° et 200°, a été trouvée par M. Regnault égale à 0,245, celle de l'eau étant prise pour unité. La densité de l'oxyde de carbone étant de 0,9673 par

rapport à celle de l'air, on trouve que, si la chaleur spécifique de l'air en volume est représentée par 0,2375, celle de l'oxyde de carbone en volume le sera par le produit $0{,}245 \times 0{,}9675 = 0{,}237$. La chaleur spécifique de l'oxyde de carbone en volume est donc la même que celle de l'air.

Tandis que la chaleur spécifique de l'air, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone est un nombre constant, indépendant de la température et de la densité, il en est tout autrement de la chaleur spécifique des gaz que l'on est parvenu à liquéfier. Ainsi M. Regnault a trouvé pour la chaleur spécifique, en poids, du gaz acide carbonique, sous pression constante,

Entre — 30° et + 10°. . .	0,18427
Entre + 10° et + 100°. . .	0,20246
Entre + 10° et + 210°. . .	0,21692

La chaleur spécifique de l'acide carbonique augmente donc rapidement avec la température.

Dans d'autres expériences faites entre les températures de + 30 et + 190°, M. Regnault n'a pu constater aucune variation dans la chaleur spécifique de l'acide carbonique, quoiqu'il ait fait varier la pression de 1 à 9 atmosphères; il n'a point expérimenté à de basses températures, où l'influence de la densité eût été sans doute sensible.

XIV. En résumé, les gaz que l'on n'est point parvenu à liquéfier, en les soumettant aux pressions les plus fortes et aux températures les plus basses que nous puissions produire, s'ils ne suivent pas rigoureusement, dans leurs changements de volume, les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, s'en écartent du moins tellement peu, entre les limites de températures et de pressions accessibles à nos expériences, que nous pouvons admettre, sans erreur sensible, qu'ils sont soumis à ces lois qui seront caractéristiques des gaz permanents, dont l'air atmosphérique est le type. On peut admettre pour coefficient uniforme de dilatation, sous pression constante, pour un degré du thermomètre centigrade, la fraction $\frac{1}{273}$. Cela posé, si nous désignons par v_0 le volume occupé

par un kilogramme d'un gaz permanent à la température de la glace fondante et sous une pression p_0; par v' le volume occupé par la même quantité de gaz, à la même température de 0° et sous une pression quelconque p, nous aurons, d'après la loi de Mariotte,

$$v' = \frac{p_0 v_0}{p}.$$

Si maintenant nous supposons que l'on porte la température du gaz de 0° à $t°$, la pression p demeurant invariable, le volume v' augmentera, d'après la loi de Gay-Lussac, de $v' \times \alpha t$, α désignant le coefficient de dilatation, et si nous désignons ce volume par v, nous aurons :

$$v = v'(1 + \alpha t),$$

et en remplaçant v' par sa valeur :

$$v = \frac{p_0 v_0 (1 + \alpha t)}{p},$$

d'où

$$\frac{pv}{1 + \alpha t} = p_0 v_0,$$

équation qui, en divisant ses deux membres par $\frac{1}{\alpha}$, prend la forme :

$$\frac{pv}{\frac{1}{\alpha} + t} = \frac{p_0 v_0}{\frac{1}{\alpha}}.$$

Nous remplacerons, pour simplifier $\frac{1}{\alpha}$ par la lettre a, et nous écrirons :

$$\frac{pv}{a + t} = \frac{p_0 v_0}{a},$$

a étant un nombre qui est le même pour tous les gaz permanents et à peu près égal à 273.

D'ailleurs, pour chaque gaz, $\frac{p_0 v_0}{a}$ sera un nombre constant

que nous désignerons par R. Voici comment on déterminera ce nombre. Prenons pour exemple l'air atmosphérique. Le poids d'un mètre cube d'air sec, à la température de la glace fondante et sous la pression de 760 millimètres de mercure, équivalente à 10,333 kilogr. sur un mètre carré superficiel, est, d'après les expériences de M. Regnault, de $1^k,2932$.

Le volume v_0 d'un kilogramme d'air à 0° est donc égal à $\frac{1^{mc}}{1,2932}$.
La pression p_0, correspondante à ce poids, est 10333 kilogr. en prenant le mètre carré pour unité de surface, comme nous avons pris le mètre cube pour unité de volume. Nous avons donc, pour l'air atmosphérique,

$$R = \frac{p_0 v_0}{a} = \frac{10333 \times 1}{1,2932 \times 273} = 29,27.$$

Pour un autre gaz permanent, dont π_0 représenterait le poids du mètre cube, à 0° et sous la pression de 760 millim. de mercure ou 10,333 kilogr. par mètre carré, nous aurions :

$$R = \frac{p_0 v_0}{a} = \frac{10333 \times 1}{\pi_0 \times 273},$$

c'est-à-dire que le nombre R est inversement proportionnel au poids spécifique du gaz. Donc, pour avoir le nombre R convenable pour un gaz donné, il suffira de diviser le nombre 29,27 qui convient à l'air atmosphérique par le nombre qui exprime la densité du gaz considéré, celle de l'air étant prise pour unité. Ainsi, pour l'hydrogène, on aura :

$$R = \frac{p_0 v_0}{a} = \frac{29,27}{0,0692} = 422,98.$$

La relation entre la température, le volume et la pression, pour les gaz permanents, est, en définitive, exprimée par l'équation :

$$\frac{pv}{a + t} = R,$$

que nous écrirons ainsi :

$$pv = \mathrm{R}\,(a + t), \tag{I}$$

dans laquelle a est un nombre constant pour tous les gaz et R un nombre constant pour chaque gaz et variant d'un gaz à un autre en raison inverse de sa densité.

Le nombre a étant égal à 273, si l'on suppose dans l'équation (I) $t = -273°$, on a $a + t = 0$ et par conséquent $pv = 0$. Donc $p = 0$, quel que soit le volume v.

C'est en raison de cela que l'on considère le 0 absolu de température comme étant situé à 273° au-dessous du 0 de l'échelle du thermomètre centigrade, et qu'on appelle températures absolues les températures comptées à partir de ce point, lesquelles sont exprimées par $a + t$, t étant la température en degrés centigrades.

XV. De l'équation (I) on obtient par la différentiation :

$$pdv + vdp = \mathrm{R}dt,$$

les valeurs des dérivées partielles.

$$\mathrm{F'}_p\,(p, v) = \left(\frac{dt}{dp}\right) \text{ et } \mathrm{F'}_v\,(p, v) = \left(\frac{dt}{dv}\right)$$

sont, en conséquence,

$$\left(\frac{dt}{dp}\right) = \frac{v}{\mathrm{R}};\ \left(\frac{dt}{dv}\right) = \frac{p}{\mathrm{R}}.$$

De ces dernières équations, en différentiant la première par rapport à la variable v et la seconde par rapport à la variable p, on tire :

$$\mathrm{F''}_{p.v}\,(p, v) = \frac{d.\left(\frac{dt}{dp}\right)}{dv} = \frac{d.\left(\frac{dt}{dv}\right)}{dp} = \frac{d^2t}{dpdv} = \frac{1}{\mathrm{R}}.$$

Les chaleurs spécifiques c et c_1 peuvent être considérées comme

constantes pour chaque gaz. L'équation (I*a*) du § V est donc applicable et devient :

$$(c - c_1)\frac{1}{R} = A,$$

d'où

$$c - c_1 = AR \qquad \text{(II)}$$

La valeur de c_1, qu'il est extrêmement difficile de déterminer par l'expérience directe et que l'on a cherché à obtenir par des méthodes détournées, est fournie par l'équation (II), quand on y connaît les valeurs de c et de R, qui résultent d'expériences précises, et celle de l'équivalent mécanique de la chaleur. Pour l'air atmosphérique, l'on a

$$c = 0{,}2375,\ R = 29{,}27.$$

En prenant $A = \frac{1}{424}$, on trouve

$$c_1 = c - AR = 0{,}2375 - \frac{29{,}27}{424} = 0{,}1685.$$

Le nombre R variant d'un gaz à un autre en raison inverse de la densité et l'expérience ayant démontré que les chaleurs spécifiques c en poids des gaz permanents, sous pression constante, sont sensiblement en raison inverse des densités, il en sera de même des chaleurs spécifiques en poids c_1, sous volume constant.

Il suit de là que le rapport $\frac{c}{c_1}$ des deux chaleurs spécifiques est sensiblement le même pour tous les gaz. Pour l'air atmosphérique, l'on a, d'après les valeurs précédentes de c et de c_1, pour la valeur constante de ce rapport, $\frac{c}{c_1} = \frac{0{,}2375}{0{,}1685} = 1{,}41$, valeur identique avec celle que l'on déduit de la comparaison

entre la vitesse observée de la propagation du son dans l'air et la vitesse théorique calculée par les formules de Laplace et de Poisson.

XVI. L'équation (III) du § X, chap. I, nous donnera la fonction générale $\varphi(t)$; en y remplaçant, par leurs valeurs relatives aux gaz permanents, les dérivées

$$\left(\frac{dt}{dp}\right), \left(\frac{dt}{dv}\right) \text{ et } \frac{d^2t}{dpdv},$$

nous avons :

$$\varphi(t) = \frac{\left(\frac{dt}{dp}\right) \times \left(\frac{dt}{dv}\right)}{\frac{d^2t}{dpdv}} = \frac{\frac{v}{R} \times \frac{p}{R}}{\frac{1}{R}} = \frac{pv}{R}.$$

En remplaçant pv par sa valeur $R(a+t)$, il vient :

$$\varphi(t) = a + t. \qquad \text{(III)}$$

La fonction générale $\varphi(t)$ n'est donc autre chose que la température du thermomètre centigrade augmentée de 273°, ou encore la température du corps comptée à partir du zéro absolu. Cette fonction, je le rappelle, est la même pour tous les corps.

XVII. Si, dans l'équation (b) du § IX, chap. I, nous remplaçons X par

$c_1 \left(\frac{dt}{dp}\right) = c_1 \times \frac{v}{R}$ et $Y + Ap$ par $c\left(\frac{dt}{dv}\right) = c \times \frac{p}{R}$, ce qui donne $Y = c \times \frac{p}{R} - Ap$, cette équation devient :

$$dU = c_1 \times \frac{vdp}{R} + c \times \frac{pdv}{R} - Apdv = \frac{1}{R}\left[c_1 vdp + (c - AR)pdv\right].$$

De l'équation $c - c_1 = AR$ on tire : $c - AR = c_1$. L'équation précédente se réduit donc à :

$$dU = \frac{c_1}{R}(vdp + pdv). \qquad \text{(IV)}$$

$\frac{c_1}{R}$ étant un nombre constant, le second membre de l'équation précédente est la différentielle exacte du produit $\frac{c_1}{R} \times pv$. L'intégration donne, par conséquent, pour la chaleur interne d'un gaz permanent,

$$U = \frac{c_1}{R} \times pv + C.$$

Remplaçant, dans l'équation précédente, le produit pv par $R\ (a + t)$, elle devient :

$$U = c_1\,(a + t) + C.$$

Ainsi la chaleur interne d'un gaz permanent, sous l'unité de poids, ne dépend que de la température et ses accroissements sont proportionnels à ceux de la température. Appelant U_0 la chaleur interne du gaz à la température de la glace fondante, nous avons, pour déterminer la constante C, l'équation :

$$U_0 = c_1 \times a + C,$$

donc :

$$U - U_0 = c_1 \times t. \qquad \text{(IV')}$$

$c_1 \times t$ n'est autre chose que la quantité de chaleur qu'il faudrait communiquer à un kilogramme de gaz à la température de 0°, quelles que fussent d'ailleurs sa force élastique et sa densité, pour élever de $t°$ la température de ce gaz, son volume demeurant absolument invariable. L'équation (IV') exprime que l'accroissement de la chaleur interne du gaz, en passant de 0° à $t°$, reste toujours, quelques variations qu'aient subies dans ce passage sa force élastique et son volume, le même que si le volume du gaz était demeuré tout à fait invariable.

La substitution respective à X et $Y + Ap$, dans l'équation du § IX du chap. I, de $c_1 \times \frac{v}{R}$ et $c \times \frac{p}{R}$, nous donne :

$$dQ = \frac{1}{R}\,[\,c_1 v dp + c p dv\,], \qquad \text{(V)}$$

équation dont le second membre n'est plus une différentielle exacte des variables indépendantes p et v, et qui ne peut, par conséquent, être intégrée que lorsqu'une relation donnée entre p et v permet d'éliminer une de ces variables.

Voici les exemples les plus usuels de relations de ce genre :

1° Si l'on suppose que le volume demeure constant pendant l'échauffement du gaz, on a $dv = o$ et l'équation (V) se réduit à :

$$dQ = \frac{1}{R} \times c_1 vdp.$$

Mais vdp peut être ici exprimé en fonction de la température t du gaz, car l'équation différentielle $dt = \frac{1}{R}(vdp + pdv)$, qui caractérise les gaz permanents, se réduit, dans le cas où $dv = 0$, à $dt = \frac{1}{R}\,vdp$. On a donc simplement :

$$dQ = c_1 dt,$$

Ce qui n'est autre chose que la traduction, en langage algébrique, de la définition même de la chaleur spécifique sous volume constant. L'intégration, à partir de $t = 0$, donne pour l'expression de la chaleur à communiquer au gaz pour l'échauffer de $t°$, sous volume constant,

$$Q = c_1 \times t.$$

La chaleur dépensée est donc, dans ce cas, égale à l'accroissement même de la chaleur interne du gaz, et l'on aurait pu arriver immédiatement à cette conclusion, puisque l'échauffement d'un gaz, sous volume constant, ne donne lieu à aucun développement de travail mécanique extérieur.

2° Si l'on suppose que la pression demeure invariable, le volume seul changeant avec la température, l'équation (V), dans laquelle il faut faire $dp = 0$, se réduit à :

$$dQ = \frac{1}{R} \times cpdv.$$

Mais de l'équation $dt = \frac{1}{R}(vdp + pdv)$, on tire, en y faisant $dp = 0$,

$$dt = \frac{1}{R} \times pdv :$$

donc, dans le cas que nous considérons :

$$dQ = cdt ;$$

ce qui n'est encore que la traduction, en langage algébrique, de la définition de la chaleur spécifique sous pression constante.

L'intégration, à partir de $t = 0$, donne :

$$Q = c \times t.$$

D'après l'équation (IV), l'accroissement de la chaleur interne du gaz, en passant de o à t^0, est, dans tous les cas, égal à $c_1 \times t$. Donc, lorsque l'on chauffe un kilogramme de gaz permanent de o à t^0 sous pression constante, la quantité de chaleur dépensée excède l'accroissement de la chaleur interne de $(c - c_1) \times t$. Cette dernière quantité de chaleur qui a disparu est donc l'équivalent calorifique du travail mécanique externe, dû à la dilatation du gaz. Ce dernier travail est, en désignant par v_0 le volume du gaz à o^0, par v le volume qu'il a pris à t^0 et par p la pression constante sous laquelle la dilatation s'est opérée, exprimé par $p(v - v_0)$; on doit donc avoir :

$$(c - c_1)\, t = Ap\,(v - v_0), \qquad (a)$$

A désignant, comme toujours, l'équivalent calorifique du travail. Or, en vertu de l'équation générale caractéristique des gaz permanents, nous avons :

entre p, v et t la relation. . . . . $pv = R(a + t)$,
entre p, v_0 et la température o la relation $pv_0 = Ra$,

donc

$$pv - pv_0 = p(v - v_0) = Rt,$$

quels que soient v_0 et v. Substituant cette valeur dans l'équation (a), elle devient :

$$(c - c_1)\,t = \text{AR}t.$$

En divisant les deux nombres par t, nous retombons sur l'équation :

$$c - c_1 = \text{AR}.$$

3° Si l'on suppose que la température demeure constante, pendant que le gaz augmente ou diminue le volume, la pression suit la loi de Mariotte et le produit pv demeure constant :

En conséquence, la différentielle de ce produit est nulle, et l'on a

$$pdv + vdp = 0,$$

résultat qu'on pourrait aussi déduire de l'équation $dt = \frac{1}{\text{R}}$ $(vdp + pdv)$, en y faisant $dt = 0$.

L'équation (IV) du § XVII, quand on y fait $pdv + vdp = 0$, se réduit à $d\text{U} = 0$, ce qui nous montre que la chaleur interne du gaz ne subit aucune variation. C'est ce que nous apprenait déjà l'équation (IV′) $\text{U} - \text{U}_0 = c_1 \times t$, qui montre que, pour une même température t, la chaleur interne est la même, quelle que soit la densité du gaz.

Puisque la chaleur interne du gaz ne subit aucune variation, la chaleur reçue ou émise au dehors par le gaz, pendant le changement de volume, est l'équivalent calorifique du travail mécanique développé ou subi par le gaz. Or l'équation (V), lorsque l'on y introduit la condition $vdp + pdv = o$, ou $vdp = -pdv$, devient :

$$d\text{Q} = \frac{1}{\text{R}}\,(c - c_1)\,pdv.$$

De l'équation $pv = \text{R}\,(a + t)$, on tire d'ailleurs $p = \frac{\text{R}\,(a + t)}{v}$, valeur qui, substituée dans l'équation précédente, donne :

$$d\text{Q} = (c - c_1)\,(a + t)\,\frac{dv}{v}.$$

Intégrant depuis un volume donné v_0 du gaz jusqu'au volume v, il vient, pour la quantité de chaleur nécessaire pour entretenir constante la température t pendant la dilatation,

$$Q = (c - c_1)(a + t) L. \frac{v}{v_0}. \qquad (m)$$

Q est positif ou négatif, c'est-à-dire que le gaz reçoit ou émet de la chaleur, suivant que v est plus grand ou plus petit que v_0, c'est-à-dire suivant qu'il s'est dilaté ou contracté. En désignant par F le travail mécanique externe résultant de la dilatation ou exigé par la compression, nous devons avoir, d'après ce qui a été dit plus haut :

$$(c - c_1)(a + t) L. \frac{v}{v_0} = AF. \qquad (n)$$

En remplaçant, dans cette équation, $c - c_1$ par sa valeur AR et se rappelant que $R(a+t) = pv = p_0v_0$, où p et p_0 sont les forces élastiques du gaz respectivement correspondantes aux volumes v et v_0, nous retombons, après avoir divisé les deux membres par A, sur l'équation connue :

$$F = p_0v_0 L. \frac{v}{v_0}, \quad \text{ou bien} \quad F = pv L. \frac{v}{v_0}.$$

Les équations (m) et (n), en y remplaçant simplement $c - c_1$ par AR, et divisant les deux membres de la seconde par A, prennent la forme :

$$Q = AR(a + t) L. \frac{v}{v_0},$$

$$F = R(a + t) L. \frac{v}{v_0}.$$

D'où l'on voit que, pour une même valeur du rapport $\frac{v}{v_0}$ et pour un même gaz, la chaleur dépensée ou recouvrée et le travail mécanique correspondant sont proportionnels à la température *absolue* sous laquelle le changement de volume se produit, et complètement indépendants des valeurs absolues des volumes et des pressions à l'origine et à la fin. Ainsi, que l'on prenne un kilo-

gramme d'air sous un volume quelconque à la température de 100° par exemple, et que l'on double ce volume, la chaleur à dépenser pour entretenir la température de 100 degrés constante pendant la dilatation et le travail mécanique obtenu seront toujours les mêmes. Si l'on se rappelle que le nombre R varie d'un gaz à l'autre en raison inverse de la densité, on remarquera que, pour une même température et un même rapport entre le volume initial et final, la chaleur à dépenser et le travail mécanique sont en raison inverse des densités. Mais si, au lieu d'opérer sur des poids égaux, on opérait sur des quantités de différents gaz égales en volume sous une même pression et à la même température, les poids étant alors en raison directe des densités, la chaleur dépensée et le travail mécanique pour un même rapport $\frac{v}{v_0}$ et une même température t seraient indépendants de la nature du gaz employé.

4° Supposons maintenant qu'un gaz change de volume, sans addition ni perte de chaleur. Cette condition s'exprimera en posant $dQ = 0$ dans l'équation (V), qui devient alors :

$$\frac{1}{R}(c_1 v dp + c p dv) = 0,$$

ou simplement,

$$c_1 v dp + c p dv = 0.$$

Il suffit, pour intégrer celle-ci, de diviser ses deux membres par le produit $p \times v$. Elle devient alors :

$$c_1 \frac{dp}{p} + c \frac{dv}{v} = 0.$$

En effectuant l'intégration, il vient

$$c_1 \mathrm{L} . \frac{p}{p_0} + c \mathrm{L} . \frac{v}{v_0} = 0,$$

où p_0, v_0 sont la pression et le volume initials, p, v la pression et le volume finals.

On tire de là :

$$L \cdot \frac{p}{p_0} = \frac{c}{c_1} L \cdot \frac{v_0}{v},$$

et enfin

$$\frac{p}{p_0} = \left[\frac{v_0}{v} \right]^{\frac{c}{c_1}}.$$

Ainsi, quand un gaz change de volume sans addition ni soustraction de chaleur, sa force élastique varie en raison inverse de la puissance $\frac{c}{c_1}$ du volume. C'est le résultat auquel Laplace et Poisson étaient déjà arrivés, en partant des données admises dans l'ancienne théorie, à savoir, que la quantité de chaleur ajoutée ou soustraite vient, dans tous les cas, en augmentation ou en diminution de la chaleur interne d'un corps.

Le changement de volume du gaz, sans addition ni perte de chaleur, produit ou exige un travail mécanique externe dont l'expression est l'intégrale $\int_{v_0}^{v} pdv$, en supposant, bien entendu, que le milieu ambiant réagit sur le gaz avec une force constamment égale à sa propre force élastique pendant la variation de volume. Aucune quantité de chaleur n'étant ici, par hypothèse, ni reçue ni émise, c'est la chaleur interne du gaz elle-même qui diminue ou augmente d'une quantité équivalente au travail mécanique obtenu ou exercé. Aussi la dilatation du gaz est-elle toujours accompagnée d'un abaissement et sa compression d'une élévation de la température. Or nous savons que l'accroissement positif ou négatif de la chaleur interne d'un gaz, lorsqu'il passe d'une température t_0 à une température différente t_1, est exprimé par c_1 $(t_1 - t_0)$. Donc, si nous désignons par F le travail mécanique obtenu ou dépensé pour un changement de volume d'un gaz sans addition ni émission de chaleur, nous aurons, dans tous les cas, en désignant par t_0 la température initiale et t_1 la température finale du gaz,

$$c_1 (t_0 - t_1) = AF.$$

F est donc déterminé, dès que l'on connaît les températures t_0 et t_1, ou même simplement l'écart existant entre elles.

XVIII. L'intégration directe de l'expression $\int_{v_0}^{v} pdv$, dans laquelle on introduit la relation $\frac{p}{p_0} = \left[\frac{v_0}{v}\right]^{\frac{c}{c_1}}$, conduit au même résultat sous une forme différente. Remplaçons, pour abréger, le rapport $\frac{c}{c_1}$ que nous savons être un nombre sensiblement constant pour tous les gaz (§ XV), par la lettre k, et écrivons,

$$\frac{p}{p_0} = \frac{v_0^k}{v^k}, \quad \text{d'où} \quad p = \frac{p_0 v_0^k}{v^k}.$$

Cette valeur substituée à p dans l'intégrale $\int_{v_0}^{v} pdv$, celle-ci devient, en faisant sortir les termes constants $p_0 v_0^k$ de dessous le signe

$$\int_{v_0}^{v} pdv = p_0 v_0^k \int_{v_0}^{v} \frac{dv}{v^k} = \frac{p_0 v_0^k}{k-1}\left[\frac{1}{v_0^{k-1}} - \frac{1}{v^{k-1}}\right]$$

$$= \frac{1}{k-1} p_0 v_0^k \frac{v^{k-1} - v_0^{k-1}}{v_0^{k-1}\, v^{k-1}} = \frac{1}{k-1} p_0 v_0 \left(1 - \frac{v_0^{k-1}}{v^{k-1}}\right).$$

Telle est la valeur du travail F donnée par l'intégration.

Mais $\quad p_0 v_0 = R\,(a + t_0)\,. \quad k - 1 = \frac{c}{c_1} - 1 = \frac{c - c_1}{c_1};$

donc,

$$\frac{1}{k-1} p_0 v_0 = \frac{c_1 R\,(a + t_0)}{c - c_1}.$$

En ayant égard à la relation $c - c_1 = AR$, on a simplement :

$$\frac{1}{k-1} p_0 v_0 = \frac{c_1\,(a + t_0)}{A}.$$

Le rapport $\frac{v_0^{k-1}}{v^{k-1}}$ peut aussi être transformé comme il suit :

On a, ainsi que nous l'avons vu, l'équation

$$pv^k = p_0v_0^k = p_0v_0 \times v_0^{k-1};$$

remplaçant p_0v_0 par sa valeur R $(a + t_0)$, il vient :

$$pv^k = \mathrm{R}\,(a + t_0)\,v_0^{k-1};$$

d'un autre côté, on a la relation générale,

$$pv = \mathrm{R}\,(a + t_1).$$

Divisant la première équation par la seconde, il vient :

$$v^{k-1} = \frac{a + t_0}{a + t_1} v_0^{k-1},$$

d'où l'on tire $$\frac{v_0^{k-1}}{v^{k-1}} = \frac{a + t_1}{a + t_0},$$

et $$1 - \frac{v_0^{k-1}}{v^{k-1}} = 1 - \frac{a + t_1}{a + t_0} = \frac{t_0 - t_1}{a + t_0}.$$

Remplaçant maintenant dans l'expression du travail mécanique produit

$$\mathrm{F} = \frac{1}{k-1} p_0v_0 \left(1 - \frac{v_0^{k-1}}{v^{k-1}}\right)$$

$\frac{1}{k-1} p_0v_0$ et $1 - \frac{v_0^{k-1}}{v^{k-1}}$ par les valeurs trouvées ci-dessus, nous avons :

$$\mathrm{F} = \frac{c_1\,(a + t_0)}{\mathrm{A}} \times \frac{t_0 - t_1}{a + t_0} = \frac{c_1}{\mathrm{A}}\,(t_0 - t_1),$$

expression identique avec celle que nous avons trouvée, en égalant le produit AF à la diminution $c_1\,(t_0 - t_1)$ de la chaleur interne du gaz.

XIX. Considérons maintenant un gaz dans une évolution complete et *renversable* entre deux sources indéfinies de chaleur, l'une

à la température t_0, l'autre à la température t_1 que nous supposons plus petite que t_0. Soit un kilogramme de gaz à la température t_0, occupant un volume v_0 ; soit p_0 la force élastique qui est déterminée, lorsque l'on connaît t_0 et v_0 :

1° Le gaz se dilate d'abord du volume v_0 à un volume quelconque v_1, en recevant de la source supérieure la chaleur nécessaire pour entretenir sa température constamment égale à t_0, et en exerçant une pression variable et décroissante égale à sa force élastique sur la paroi qui réagit sur lui avec une force égale.

Le travail mécanique produit par la dilatation du gaz sera :

$$F_1 = R\,(a + t_0)\,L.\frac{v_1}{v_0}.$$

La chaleur puisée dans la source supérieure, pour maintenir la température constante, sera :

$$Q_1 = AR\,(a + t_0)\,L.\frac{v_1}{v_0};$$

elle est convertie tout entière en travail mécanique.

2° Le gaz se dilate sans addition ni perte de chaleur, jusqu'à ce que sa température se soit abaissée de t_0 à t_1. Pendant ce temps, il exerce sur la paroi mobile de l'enveloppe une pression et éprouve, de la part de cette enveloppe, une réaction constamment égale à sa force élastique décroissante.

Le travail mécanique produit par cette dilatation est :

$$F' = \frac{c_1}{A}\,(t_0 - t_1).$$

La chaleur interne du gaz a éprouvé une diminution

$$q' = c_1\,(t_0 - t_1).$$

Cette chaleur, qui a disparu, est équivalente au travail mécanique produit. Lorsque la température du gaz est devenue égale à t_1, son volume est devenu égal à v_2; v_2 est déterminé par l'équation :

$$v_2^{k-1} = v_1^{k-1} \times \frac{a + t_0}{a + t_1},\ \text{d'où}\ v_2 = v_1 \times \left(\frac{a + t_0}{a + t_1}\right)^{\frac{1}{k-1}}.$$

3° Le gaz est mis en relation avec la source indéfinie de chaleur à la température constante t_1. Il est comprimé par une force mécanique extérieure, jusqu'à ce que son volume soit réduit de v_2 à v_3, v_3 étant à v_2 comme le volume primitif v_0 est au volume v_1, de sorte que l'on a : $\frac{v_3}{v_2} = \frac{v_0}{v_1}$. Pendant ce temps la chaleur développée par le travail mécanique externe qui comprime le gaz s'écoule dans la source à la température t_1 et le gaz est maintenu constamment à cette température.

Le travail mécanique dépensé pour comprimer le gaz est :

$$F_2 = R\,(a+t_1)\,L\,.\,\frac{v_2}{v_3} = R\,(a+t_1)\,L\,.\,\frac{v_1}{v_0}.$$

La chaleur versée dans la source inférieure est l'équivalent de la totalité de ce travail mécanique, puisque, la température du gaz demeurant invariable, il en est de même de sa chaleur interne. Cette quantité de chaleur étant représentée par Q_2, on a :

$$Q_2 = AR\,(a + t_1)\,L\,.\,\frac{v_1}{v_0}.$$

4° Le gaz est comprimé sans addition ni soustraction de chaleur, jusqu'à ce que sa température se soit élevée de t_1 à la température primitive t_0. Son volume sera en même temps redevenu égal au volume primitif v_0 ; car, en désignant le volume réduit par v_4, on a la relation :

$$v_4 = v_3\left(\frac{a+t_1}{a+t_0}\right)^{\frac{1}{k-1}} ;$$

mais on a

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{v_0}{v_1}, \quad \text{d'où} \quad v_3 = v_2 \times \frac{v_0}{v_1},$$

et comme

$$v_2 = v_1 \times \left(\frac{a+t_0}{a+t_1}\right)^{\frac{1}{k-1}}, \quad v_3 = v_0\left(\frac{a+t_0}{a+t_1}\right)^{\frac{1}{k-1}}.$$

Donc, enfin, $v_4 = v_0$. Le gaz est ainsi revenu complétement à son état primitif dans la quatrième partie de son évolution ; le travail mécanique dépensé est :

$$F'' = \frac{c_1}{A}(t_0 - t_1).$$

La chaleur équivalente à ce travail est

$$q'_1 = c_1(t_0 - t_1);$$

elle s'est ajoutée tout entière à la chaleur interne du gaz.

En résumé, considérant l'évolution complète,

Le travail mécanique produit par l'expansion du gaz d'abord à température constante, pendant qu'il est en communication avec la source supérieure de chaleur, ensuite à température décroissante, pendant qu'il est isolé de toute source de chaleur, est :

$$F_1 + F' = R(a + t_0)\,L.\frac{v_1}{v_0} + \frac{c_1}{A}(t_0 - t_1).$$

Le travail mécanique dépensé pour la compression du gaz d'abord à la température constante t_1, pendant qu'il communique avec la source de chaleur inférieure, ensuite à température croissante, pendant qu'il est isolé, est :

$$F_2 + F'' = R(a + t_1)\,L.\frac{v_1}{v_0} + \frac{c_1}{A}(t_0 - t_1).$$

La différence égale au travail mécanique définitivement obtenu est donc :

$$R(t_0 - t_1)\,L.\frac{v_1}{v_0}.$$

La chaleur puisée à la source supérieure, pendant la première partie de l'expansion, est :

$$Q = AR(a + t_0)\,L.\frac{v_1}{v_0}.$$

La chaleur versée dans la source inférieure, pendant la première partie de la compression, est :

$$Q_1 = AR(a + t_1)\,L.\frac{v_1}{v_0}.$$

La différence ou la chaleur disparue

$$Q - Q_1 = AR(t_0 - t_1) L . \frac{v_1}{v_0}$$

est l'équivalent calorifique du travail mécanique définitivement produit. Le rapport $\frac{Q}{Q_1}$ des quantités de chaleur puisée à la source supérieure et versée dans la source inférieure est : $\frac{a + t_0}{a + t_1}$.

Le rapport du travail définitivement obtenu à la chaleur Q puisée dans la source supérieure est :

$$\frac{1}{A} \frac{t_0 - t_1}{a + t_0}.$$

Le rapport du même travail à la chaleur Q_1 transmise à la source inférieure est :

$$\frac{1}{A} \frac{t_0 - t_1}{a + t_1}.$$

XX. Nous citerons, comme exemple de machine à gaz satisfaisant très-bien aux conditions d'économie de chaleur indiquées par la théorie, la machine de M. Franchot, qui a figuré en modèle à l'Exposition universelle de 1855, à Paris, mais que son auteur n'est pas parvenu à exécuter en grand.

La machine de M. Franchot se compose essentiellement de deux cylindres de même longueur, et dont les diamètres peuvent être égaux ou inégaux ; nous les supposerons égaux. Ces cylindres ont leurs axes parallèles et sont entretenus constamment, le premier à la température T et le second à une température moindre *t*. Ils sont mis directement en communication, à leurs extrémités supérieures et inférieures (nous supposons leurs axes verticaux), par des conduits fermés dans lesquels sont placés des paquets de toiles métalliques. Dans chacun des cylindres se meut un piston. Les tiges de ces pistons agissent, au moyen de bielles, sur les manivelles d'un même arbre porteur d'un volant. Les rayons des manivelles comprennent entre eux un angle droit, et les bielles sont disposées de façon que, dans la marche de la machine, la manivelle à laquelle est relié le piston du cylindre *chaud* soit toujours

en avance de 90 degrés, dans le mouvement de rotation de l'arbre, sur la manivelle à laquelle est relié le piston du cylindre *froid*. Ainsi, en négligeant l'influence de l'obliquité des bielles, lorsque le piston du cylindre chaud est à l'extrémité supérieure de sa course, le piston du cylindre froid est au milieu de sa course ascendante; quand le piston du cylindre chaud arrive au milieu de sa course descendante, le piston du cylindre froid est à sa position la plus élevée; tandis que le piston du cylindre chaud parcourt la seconde moitié de sa course descendante, le piston du cylindre froid parcourt la première moitié de sa course descendante, etc.

Concevons que les deux cylindres et les conduits de communication qui existent entre eux aient été remplis, dans l'origine, d'air à une pression p et à la température t que devra conserver le cylindre froid. Soient S la section droite de chaque cylindre ou l'aire superficielle de chaque piston; 2L la longueur commune de la course des pistons, égale au double du rayon commun L des deux manivelles; l la longueur développée de chacun des conduits qui mettent les cylindres en communication par leurs extrémités supérieures et inférieures, réduite à la section libre S des cylindres; en d'autres termes, soit le produit $l \times S$ la capacité libre et occupée par l'air de chacun des conduits où sont placés les paquets de toiles métalliques, y compris les espaces des deux cylindres dits *nuisibles*, c'est-à-dire où les pistons ne pénètrent pas. Le volume total de l'air contenu dans les cylindres et les conduits, à l'origine, sous la pression p et à la température t, sera exprimé par $2(2L + l)S$. On suppose, en outre, cet air séparé par les pistons en deux parties égales en poids, situées l'une au-dessus, l'autre au-dessous des pistons.

Cela posé, pour mettre la machine en train, on chauffera l'un des cylindres jusqu'à une température fixe T, l'autre étant maintenu à la température moindre t; les communications entre les extrémités des deux cylindres restant toujours libres, la pression, en négligeant l'influence du mouvement de l'air et des résistances dont ce mouvement est la cause, sera constamment la même sur les faces supérieures et aussi la même sur les faces inférieures des deux pistons. Si donc, à l'origine, le piston du cylindre que l'on a chauffé est au milieu de sa course par exemple, celui du cylindre

maintenu froid étant au point le plus élevé de la sienne, il est évident que les deux pistons commenceront tous deux à descendre, mais le second d'un mouvement beaucoup plus lent que le premier et que celui-ci imprimera à l'arbre des manivelles un mouvement de rotation dans lequel sa manivelle précédera de 90° celle de l'autre piston, et ce mouvement de rotation continuera à avoir lieu dans le même sens. Les deux masses d'air séparées par les pistons passeront d'un cylindre à l'autre alternativement. Dans le passage du cylindre chauffé au cylindre maintenu froid, l'air déposera l'excès de sa chaleur interne sur les toiles métalliques placées dans la conduite qu'il parcourt, et, à son tour, l'air venant du cylindre froid au cylindre chaud reprendra, en passant sur ces mêmes toiles, la chaleur qui y était déposée et comme emmagasinée. Les points de contact de l'air et des toiles étant très-multipliés, et les conduites à leurs extrémités étant maintenues aux mêmes températures respectives que les cylindres auxquels elles aboutissent, la température des toiles ira en décroissant d'une extrémité à l'autre de la conduite depuis T jusqu'à t, et l'air qui en remplira les interstices aura sensiblement la température de la tranche dans laquelle il se trouve actuellement.

En désignant par Ω la surface des interstices remplis d'air, dans une section de la conduite, par λ la longueur développée de la conduite mesurée suivant son axe, et par $d\lambda$ l'épaisseur infiniment petite de la tranche contiguë à la section Ω, cette tranche contiendra un volume d'air $\Omega d\lambda$, à une certaine température θ, intermédiaire entre T et t, et d'autant plus voisine de l'une ou de l'autre, que la tranche considérée sera plus voisine du cylindre chaud ou du cylindre froid.

Désignons par α l'angle compris, à un moment déterminé, entre le rayon de la manivelle du piston du cylindre chaud et le plan vertical, cet angle α étant compté à partir de la position qu'occupe ce rayon, quand la manivelle est au point culminant de la circonférence qu'elle décrit dans le sens de la rotation effective de l'arbre des manivelles, et pouvant varier de 0 à 360°. La manivelle du piston froid est en arrière de 90° sur celle du piston chaud et forme avec le plan vertical un angle α' égal à $\alpha - 90°$, négatif, par conséquent, lorsque α est plus petit que 90°. La distance du piston

du cylindre chaud à la position qu'il occupe, quand il est à la partie supérieure de sa course, sera, abstraction faite de l'influence de l'obliquité des bielles, $L(1-\cos\alpha)$; la distance du piston du cylindre froid au plan qui limite supérieurement son excursion sera $L(1-\cos\alpha') = L(1-\sin\alpha)$. Soit v_1 le volume qu'occupe, au moment considéré, la totalité de l'air qui est au-dessus des pistons : on aura, en négligeant le volume occupé par les tiges des pistons :

$$v_1 = SL(1-\sin\alpha) + SL(1-\cos\alpha) + Sl$$

et, en réduisant,

$$v_1 = S\left[2L + l - L(\sin\alpha + \cos\alpha)\right]. \qquad (1)$$

Appelant v_2 le volume qu'occupe au même instant l'air qui est en dessous des pistons, dans l'un et dans l'autre cylindre et dans la conduite qui les met en communication, on aura de même :

$$v_2 = S\left[2L + l + L(\sin\alpha + \cos\alpha)\right]. \qquad (2)$$

Soient P la force élastique commune à toute la masse d'air du volume v_1; P′ la force élastique commune à toute la masse d'air qui occupe le volume v_2. P et P′ dépendent des températures T, t et de l'angle α et se déterminent comme il suit :

L'air dont la totalité forme le volume v_1 occupait primitivement, par hypothèse, à la température t et sous la pression p, un volume égal à $S(2L+l)$. Le volume actuel v_1 se compose de trois volumes partiels distincts, savoir : celui qui est dans le cylindre chaud à la température T et qui est égal à $SL(1-\cos\alpha)$, celui qui est dans le cylindre froid à la température t et qui est égal à $SL(1-\sin\alpha)$, celui qui est dans les interstices des toiles métalliques de la conduite à une température variable d'un point à l'autre de cette conduite, décroissante par degrés continus depuis T jusqu'à t, à mesure qu'on s'écarte du cylindre chaud pour se rapprocher du

cylindre froid. La totalité de l'air est d'ailleurs à la pression commune P qu'il s'agit de calculer. Ramenons tous ces volumes partiels à la température et à la pression initiales t et p.

Le volume SL (1 — cos α) qui est à la pression inconnue P et à la température T deviendrait, en passant à la température t et à la pression p,

$$SL\,(1 - \cos\alpha)\,\frac{P}{p} \times \frac{1+\delta t}{1+\delta T},$$

δ désignant le coefficient de dilatation de l'air.

Le volume SL (1 — sin α), à la pression inconnue P et à la température t, deviendrait, en passant à la pression p, sans variation de température :

$$SL\,(1 - \sin\alpha) \times \frac{P}{p}.$$

Quant à l'air contenu dans les interstices des toiles métalliques de la conduite, une tranche dont le volume est $\Omega\delta\lambda$, à la pression P et à la température θ, deviendrait, en passant à la pression p et à la température t,

$$\Omega\, d\lambda \times \frac{P}{p} \times \frac{1+\delta t}{1+\delta\theta}$$

et la totalité de l'air qui remplit ces interstices prendrait le volume exprimé par l'intégrale définie

$$\int_0^{\lambda_1} \Omega \times \frac{P}{p} \times \frac{1+\delta t}{1+\delta\theta}\, d\lambda,$$

qui, en faisant sortir du signe de l'intégration les facteurs invariables, devient :

$$\frac{P}{p}\,(1+\delta t)\int_0^{\lambda_1} \Omega\, \frac{d\lambda}{1+\delta\theta}.$$

λ_1 est la longueur totale développée de la conduite. Ω est une

fonction de λ qui dépend de la forme de la conduite; la température θ décroît depuis T jusqu'à t, quand λ varie depuis 0 jusqu'à λ. Nous pouvons supposer la section Ω constante. Nous admettrons que la température θ décroît uniformément de T jusqu'à t, à mesure qu'on se rapproche du cylindre froid; θ est alors exprimé par $T-(T-t)\frac{\lambda}{\lambda_1}$.

L'intégrale $\int_0^{\lambda_1}\Omega\frac{d\lambda}{1+\delta\theta}$ devient alors :

$$\Omega\int_0^{\lambda_1}\frac{d\lambda}{1+\delta T-\delta(T-t)\frac{\lambda}{\lambda_1}}=$$

$$\Omega\lambda_1\int_0^{\lambda_1}\frac{d\lambda}{\lambda_1(1+\delta T)-\delta(T-t)\lambda}=\Omega\,\lambda_1\,\mathrm{L.}\,\frac{1+\delta T}{1+\delta t};$$

mais $\Omega\,\lambda_1$ est le volume total de l'air contenu dans la conduite, que nous avons désigné par Sl. $\frac{1+\delta T}{1+\delta t}=1+\frac{\delta(T-t)}{1+\delta t}$, et si $\delta(T-t)$ est une fraction assez petite pour que l'on puisse négliger le carré et les puissances supérieures de $\frac{\delta(T-t)}{1+\delta t}$ dans le développement du logarithme hyperbolique de $\frac{1+\delta T}{1+\delta t}$, on a :

$$\Omega\lambda_1\,\mathrm{L.}\,\frac{1+\delta T}{1+\delta t}=Sl\times\frac{\delta(T-t)}{1+\delta t},$$

et enfin pour le volume de l'air contenu dans la conduite, ramené à la pression p et à la température t :

$$\frac{P}{p}(1+\delta t)\int_0^{\lambda_1}\Omega\frac{d\lambda}{1\times\delta\theta}=\frac{P}{p}\times Sl\times\delta(T-t).$$

On a donc, pour déterminer l'inconnue P, l'équation :

$$\frac{P}{p}\left[SL\,(1-\cos\alpha)\,\frac{1+\delta t}{1+\delta T}+SL\,(1-\sin\alpha)+Sl\times\delta\,(T-t)\right]=(2L+l)S,$$

d'où :

$$P=p\times\frac{2L+l}{L\,(1-\cos\alpha)\,\frac{1+\delta t}{1+\delta T}+L\,(1-\sin\alpha)+l\delta\,(T-t)},$$

ou, en multipliant le numérateur et le dénominateur par $1+\delta T$,

$$P=p\times\frac{(2L+l)\,(1+\delta T}{L(1-\cos\alpha)\,(1+\delta t)+L(1-\sin\alpha)\,(1+\delta T)+l\delta(T-t)\,(1+\delta T)}.$$

On aura de même, pour déterminer la valeur de P′, force élastique de l'air qui occupe le volume v_2 sous les pistons :

$$\frac{P'}{p}\left[SL\,(1+\cos\alpha)\,\frac{1+\delta t}{1+\delta T}+SL(1+\sin\alpha)+Sl\delta\,(T-t)\right]=(2L+l)S,$$

d'où

$$P'=p\times\frac{(2L+l)\,(1+\delta T)}{L(1+\cos\alpha)(1+\delta t)+L(1+\sin\alpha)(1+\delta T)+l\delta(T-t)(1+\delta T)}.$$

Prenons un exemple qui rendra plus facile à saisir les conséquences des formules précédentes. Nous supposerons que chacun des pistons a 2 mètres de course, ce qui revient à poser $L=1^m$; que le cylindre froid est maintenu à la température de 0° et le cylindre chaud à 200° : $T=200$; $t=0$; enfin que le volume des interstices occupés par l'air dans chacune des conduites qui mettent les cylindres en communication par leurs extrémités est égal à $\frac{1}{8}$ du volume engendré par l'excursion d'un des pistons, ce qui revient à poser

$$lS=\frac{1}{8}\,2LS,\quad \text{ou}\quad l=\frac{1}{4}L\quad \text{et, comme } L=1^m,\ l=0^m{,}25.$$

Les calculs numériques étant effectués, en prenant par le coefficient δ la fraction $\frac{1}{273}$, nous trouvons :

$$v_1 = (2,25 - \sin\alpha - \cos\alpha)\,S, \qquad (1)$$

$$v_2 = (2,25 + \sin\alpha + \cos\alpha)\,S, \qquad (1')$$

$$v_1 + v_2 = 4,50\,S.$$

$$P = \frac{3,89835}{3,04992569 - \cos\alpha - 1,7326\sin\alpha} \times p, \qquad (2)$$

$$P' = \frac{3,89835}{3,04992569 + \cos\alpha + 1,7326\sin\alpha} \times p. \qquad (2')$$

Voyons d'abord entre quelles limites varie le volume v_1 et quelles sont ses valeurs maxima et minima. Il suffit, pour cela, d'égaler à 0 la dérivée de v_1 par rapport à α.

Or l'équation (1) nous donne :

$\frac{dv_1}{d\alpha} = (\sin\alpha - \cos\alpha)S$, et cette dérivée est nulle lorsque $\sin\alpha = \cos\alpha$,

c'est-à-dire lorsque l'angle α est égal à 45° ou à 225°.

Pour $\alpha = 45°$, on a $v_1 = (2,25 - \sqrt{2})S = 0,8358S$, valeur minimum,
Pour $\alpha = 225°$, on a $v_1 = (2,25 + \sqrt{2})S = 3,6642S$, valeur maximum.

Cherchons de même les valeurs maximum et minimum de P. Il résulte manifestement de l'équation (2) que ces valeurs correspondent respectivement aux valeurs maximum et minimum de la quantité $\cos\alpha + 1,7326\sin\alpha$ qui se trouve, avec le signe —, au dénominateur de l'expression de P. Or, en égalant à 0 la dérivée de $\cos\alpha + 1,7326\sin\alpha$, on a :

$$1,7326\cos\alpha - \sin\alpha = 0,$$

d'où

$$\tang\alpha = 1,7326.$$

Le plus petit angle dont la tangente soit égale à 1,7326 est de 60° 0′ 30″, dont le sinus = 0,8661 et le cosinus = 0,4999, et ces valeurs portées dans l'équation (2) nous donnent :

$$P = 3,7148p \text{ valeur maximum de P.}$$

Le second angle, dont la tangente est encore égale à 1,7326, est

$$60^\circ\ 0'\ 30'' + 180^\circ = 240^\circ\ 0'\ 30'',$$

dont les sinus et cosinus sont respectivement —0,8661, —0,4999, valeurs qui, portées dans l'équation (2), nous donnent :

$$P = 0{,}7718p \text{ valeur minimum de } P.$$

Les valeurs maximum de v_1 et de P correspondent évidemment aux valeurs minimum de v_2 et de P′, et réciproquement ; on voit donc que la différence $P - P'$ atteint ses valeurs maximum et minimum en même temps que P.

Le travail moteur développé par l'air contenu dans l'appareil, durant une révolution complète de l'arbre des manivelles sur lesquelles agissent les deux pistons, est évidemment exprimé par la somme des deux intégrales $\int P dv_1 + \int P' dv_2$. Or, comme la somme des volumes $v_1 + v_2$ est invariable, on a

$$dv_2 = - dv_1 \text{ et } \int P dv_1 + \int P' dv_2 = \int (P - P')\, dv_1,$$

intégrale qui doit être étendue à toutes les valeurs que prend le volume v_1, tandis que l'angle α varie de 0 à 360°.

On peut aussi, en remplaçant dv_1 par sa valeur $S(\sin\alpha - \cos\alpha)\, d\alpha$ qu'on obtient par la différentiation de l'équation (1), exprimer le travail moteur par l'intégrale définie

$$\int_0^{2\pi} (P - P')\, S\, (\sin\alpha - \cos\alpha)\, d\alpha.$$

Ici la quantité sous le signe de l'intégration n'est autre chose que la somme des moments des forces qui agissent tangentiellement aux circonférences décrites par les deux manivelles dans le sens de la rotation. Cette dernière expression fait voir que cette somme de moments est nulle :

1° Lorsque $\sin \alpha = \cos \alpha$, c'est-à-dire quand l'angle α passe par les valeurs 45° et 225°;

2° Lorsque $P = P'$. Or, pour que $P = P'$, il faut, d'après les équations (2) et (2'), que l'on ait :

$$\cos \alpha + 1{,}7326 \sin \alpha = 0, \quad \text{d'où l'on tire} \quad \cot \alpha = -1{,}7326.$$

Or nous avons vu que P et P — P′ atteignent leurs valeurs maximum et minimum pour des angles dont la tangente est égale à 1,7326, et qui sont eux-mêmes égaux à 60° 0′ 30″ et 240° 0′ 30″. Les angles pour lesquels la cotangente est égale et de signe contraire à la tangente des angles précédents sont égaux à ces derniers augmentés d'un droit ou de 90°; ainsi l'on a

$$P = P' \text{ pour } \alpha = 150^\circ\, 0'\, 30'',$$

$$\text{et pour } \alpha = 330^\circ\, 0'\, 30''.$$

La machine à air chaud de M. Franchot aura donc quatre points morts pour chaque révolution de l'arbre des manivelles: ces points correspondront aux angles α de 45°, 150° 0′ 30″, 225° et 330° 0′ 30″. Nous donnons, dans le tableau suivant, 16 valeurs de v_1, de P, P′, P — P′ et (P — P′) (sin α — cos α) calculées pour les valeurs de l'angle α auxquelles correspondent les quatre points morts, les maxima et minima du volume v_1 et de la pression P.

Tableau des valeurs de v_1, P, P′, P — P′ *et* (P — P′) (sin α — cos α).

1	$\alpha = 0$ sin $\alpha = 0$ cos $\alpha = 1$, $v_1 = 1{,}25 \times S$ $P = 1{,}9017p$ $P' = 0{,}9626p$ $P - P' = 0{,}9391p$, $(P - P')S(\sin \alpha - \cos \alpha) = -0{,}9391pS$.
2	$\alpha = 29^\circ\, 59'\, 30''$ sin $\alpha = 0{,}4999$ cos $\alpha = 0{,}8661$, $v_1 = 0{,}8840S$ $P = 2{,}9585p$ $P' = 0{,}8152p$ $P - P' = 2{,}1433p$, $(P - P')S(\sin \alpha - \cos \alpha) = -0{,}7849pS$.

3	$\alpha=45^0$ sin $\alpha=0{,}7071$ cos $\alpha=0{,}7071$, $v_1=0{,}8358S$ $P=3{,}4878p$ $P'=0{,}7825p$ $P-P'=2{,}7053p$, $(P-P')S$ $(\sin\alpha-\cos\alpha)=0$.
4	$\alpha=60^0\,0'\,30''$ sin $\alpha=0{,}8661$ cos $\alpha=0{,}4999$ tang $\alpha=1{,}7326$, $v_1=0{,}8840S$ $P=3{,}7148p$ $P'=0{,}7718p$ $P-P'=2{,}9430$, $(P-P')S$ $(\sin\alpha-\cos\alpha)=1{,}0777pS$.
5	$\alpha=90^0$ sin $\alpha=1$ cos $\alpha=0$, $v_1=1{,}25S$ $P=2{,}9593p$ $P'=0{,}8151p$ $P-P'=2{,}1442p$, $(P-P')S$ $(\sin\alpha-\cos\alpha)=2{,}1442pS$.
6	$\alpha=119^0\,59'\,30''$ sin $\alpha=0{,}8661$ cos $\alpha=-0{,}4999$, $v_1=1{,}8838S$ $P=1{,}9351p$ $P'=0{,}9542p$ $P-P'=0{,}9809p$, $(P-P')S$ $(\sin\alpha-\cos\alpha)=1{,}3399pS$.
7	$\alpha=135^0$ sin $\alpha=0{,}7071$ cos $\alpha=-0{,}7071$, $v_1=2{,}25S$ $P=1{,}5397p$ $P'=1{,}0926p$ $P-P'=0{,}4471p$, $(P-P')S$ $(\sin\alpha-\cos\alpha)=0{,}6323pS$.
8	$\alpha=150^0\,0'\,30''$ sin $\alpha=0{,}4999$ cos $\alpha=-0{,}8661$ cot $\alpha=-1{,}7326$, $v_1=2{,}6162S$ $P=1{,}2782$ $P'=1{,}2782$ $P-P'=0$, $(P-P')S$ $(\sin\alpha-\cos\alpha)=0$.
9	$\alpha=180^0$ sin $\alpha=0$ cos $\alpha=-1$, $v_1=3{,}25S$ $P=0{,}9626p$ $P'=1{,}9017p$ $P-P'=-0{,}9391p$, $(P-P')S$ $(\sin\alpha-\cos\alpha)=-0{,}9391pS$.
10	$\alpha=209^0\,59'\,30''$ sin $\alpha=-0{,}4999$ cos $\alpha=-0{,}8661$, $v_1=3{,}6160$ $P=0{,}8152p$ $P'=2{,}9585p$ $P-P'=-2{,}1433p$, $(P-P')S$ $(\sin\alpha-\cos\alpha)=-0{,}7849pS$.
11	$\alpha=225^0$ sin $\alpha=-0{,}7071$ cos $\alpha=-0{,}7071$, $v_1=3{,}6642S$ $P=0{,}7825p$ $P'=3{,}4878p$ $P-P'=-2{,}7053p$, $(P-P')S$ $(\sin\alpha-\cos\alpha)=0$.

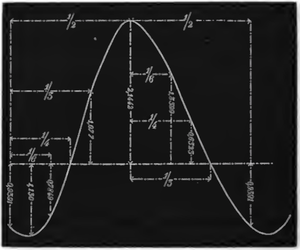
12	$\alpha=240^\circ\,0'\,30''$ sin $\alpha=-0{,}8661$ cos $\alpha=-0{,}4999$, $v_1=3{,}6160S$ $P=0{,}7718p$ $P'=3{,}7148p$ $P-P'=-2{,}9430$, $(P-P')S$ (sin α—cos α)$=1{,}0777pS$.
13	$\alpha=270$ sin $\alpha=-1$ cos $\alpha=0$, $v_1=3{,}25S$ $P=0{,}8151p$ $P'=2{,}9593p$ $P-P'=-2{,}1442p$, $(P-P')S$ (sin α—cos α)$=2{,}1442pS$.
14	$\alpha=299^\circ\,59'\,30''$ sin $\alpha=-0{,}8661$ cos $\alpha=0{,}4999$, $v_1=2{,}61628S$ $P=0{,}9542p$ $P'=1{,}9351p$ $P-P'=-0{,}9809p$, $(P-P')S$ (sin α—cos α)$=1{,}3399pS$.
15	$\alpha=315^\circ$ sin $\alpha=-0{,}7071$ cos $\alpha=0{,}7071$, $v_1=2{,}25S$ $P=1{,}0926p$ $P'=1{,}5397p$ $P-P'=-0{,}4471p$, $(P-P')S$ (sin α—cos α)$=0{,}6323pS$.
16	$\alpha=330^\circ\,0'\,30''$ sin $\alpha=-0{,}4999$ cos $\alpha=0{,}8661$, $v_1=1{,}88388S$ $P=1{,}2782p$ $P'=1{,}2782p$ $P-P'=0$, $(P-P')S$ (sin α — cos α)$=0$.

$\alpha=360^\circ$ ou $\alpha=0$, commencement d'une nouvelle période de mouvement.

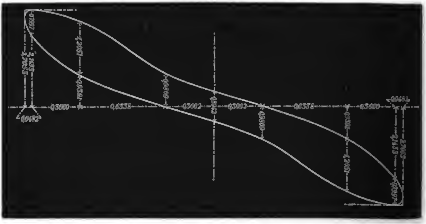
On peut, au moyen du tableau qui précède, construire une courbe dont les abscisses soient proportionnelles à l'angle α et les ordonnées aux valeurs de $(P-P')$ (sin α — cos α), ou bien encore une courbe ayant pour abscisses les valeurs de v_1 et pour ordonnées les valeurs correspondantes de $P-P'$. La première coupera la courbe des abscisses en quatre points correspondants aux valeurs $\alpha=45^\circ$, $\alpha=150^\circ\,0'\,30''$, $\alpha=225^\circ$ et $\alpha=330^\circ\,0'\,30''$. Les aires comprises entre l'axe des abscisses et les parties de la courbe situées en dessus de cet axe seront proportionnelles au travail moteur développé; les aires comprises entre le même axe et les parties de la courbe situées en dessous représenteront un travail résistant à soustraire du premier. La seconde courbe construite sur les abscisses v_1 sera une courbe fermée,

dont l'aire sera proportionnelle au travail moteur développé dans une révolution de l'arbre des manivelles.

Courbe A.



Courbe B.



Les deux figures A et B indiquent les formes de ces deux courbes; la figure A ne donne que la moitié de la première,

qui a pour ordonnées les valeurs de $(P - P')$ $(\sin \alpha - \cos \alpha)$, entre les abscisses $\alpha = 0$ et $\alpha = 180°$, l'autre moitié étant égale à la première dont elle serait la répétition. Dans cette figure les cotes des abscisses sont les valeurs de celles-ci en fractions de la demi-circonférence, ou de l'abscisse qui représente 180°. On a considéré l'angle de 29° 59′ 30″ et celui de 60° 0′ 30″ comme étant respectivement égaux exactement, l'un à 1/6 et l'autre à 1/3 de la demi-circonférence.

Quant à la courbe fermée B, dont les ordonnées sont les valeurs de $P - P'$ et les abscisses les valeurs de v_1, la première ordonnée à gauche, tangente à la courbe, est la valeur de $P - P'$ correspondante à l'angle $\alpha = 45°$ et à la valeur minimum de v_1. Les cotes inscrites sur l'axe des abscisses indiquent les différences des valeurs consécutives de v_1. La courbe a deux tangentes horizontales correspondantes aux valeurs maximum et minimum de $P - P'$, lesquelles correspondent aux angles α de 60° 0′ 30″ et 240° 0′ 30″.

Le calcul approximatif de l'aire de la courbe fermée donne pour le travail moteur, dans chaque révolution de l'arbre des manivelles, 2,844456 pS. Si l'on suppose que la pression primitive p de l'air enfermé dans l'appareil à la température 0 soit celle de l'atmosphère, 10.000 kilog. par mètre carré, et que la section S de chaque cylindre soit de 1 mètre carré, ce qui exigerait un diamètre de $1^m,2732$, le travail correspondant à une révolution de l'arbre serait $28444^{kil.\times m},56$, et en admettant que l'arbre fasse 20 révolutions par minute, ou $\frac{1}{3}$ de révolution par seconde, la puissance théorique en chevaux-vapeur de la machine composée de 2 cylindres de $1^m,2732$ de diamètre serait de $\frac{28444,56}{3 \times 75}$, soit 126 chevaux. Si le diamètre des cylindres était réduit à $\frac{1,2732}{4} = 0^m,3183$, la puissance théorique de la machine serait réduite à $\frac{126}{16}$, moins de 8 chevaux-vapeur.

La machine à air chaud de M. Franchot aurait donc l'inconvénient d'exiger des dimensions très-grandes, à moins que l'on ne

portât l'air à une pression primitive p très-supérieure à celle de l'atmosphère. La courbe des valeurs de $(P - P')(\sin \alpha - \cos \alpha)$ fait voir que le travail transmis à l'arbre des manivelles, dans chaque période de mouvement, serait alternativement moteur et résistant, et subirait des variations presque brusques et considérables. M. Franchot comptait porter remède à ces variations en composant sa machine de quatre cylindres groupés par paires, agissant sur le même arbre et disposés de façon que les manivelles des pistons des cylindres chauds de l'une et de l'autre paire fussent distantes d'un angle droit, dans la rotation de l'arbre.

XXI. La discussion précédente nous donne la limite supérieure du travail moteur que peut fournir, par chaque révolution complète de l'arbre des manivelles, la machine de M. Franchot, dans des conditions régulières de marche, les températures T et t des cylindres chaud et froid étant entretenues constantes. Elle ne nous apprend rien sur les quantités de chaleur que l'air doit recevoir dans le cylindre chaud et abandonner dans le cylindre froid, pour que la fixité des températures soit maintenue. La théorie mécanique de la chaleur peut seule nous éclairer à cet égard.

Les conditions dans lesquelles l'air est alternativement dilaté et comprimé sont ici différentes de celles que nous avons considérées dans le § XIX. La température n'est à aucun instant la même dans toute la masse d'air qui remplit l'appareil au-dessus et au-dessous des deux pistons; l'air, au lieu de se dilater seulement dans le cylindre chaud à la température T, se dilate en partie dans le cylindre froid à la température t, et inversement il est en partie comprimé dans le cylindre chaud; enfin il cède et reprend alternativement de la chaleur aux toiles métalliques, suivant qu'il passe du cylindre chaud au cylindre froid ou de celui-ci dans le premier. Néanmoins, à la fin de chaque période de mouvement, c'est-à-dire de chaque révolution complète de l'arbre des manivelles, toutes les parties de la masse d'air sont revenues chacune à l'état de pression, de volume et de température, par conséquent aussi de chaleur interne où elles étaient au commencement de la période. Toutes les parties des toiles métalliques sont aussi revenues chacune à leur température initiale. Donc la

totalité de la chaleur communiquée à l'air dans le cylindre chaud a disparu en donnant lieu à un travail moteur équivalent, ou est passée au cylindre froid d'où elle a été soustraite par un réfrigérant extérieur. En outre, l'air, dans les déplacements et variations de volume et de pression qu'il a subis, ne s'est jamais trouvé en contact qu'avec des corps (les toiles ou les parois de l'appareil) dont la température ne différait de la sienne en plus ou en moins que d'une quantité infiniment petite, puisque nous admettons que les toiles métalliques ont une masse et une superficie assez grandes pour que les températures aux extrémités des conduits qui en sont garnis ne diffèrent pas respectivement de celles des cylindres auxquels ces conduits aboutissent.

Soient un poids d'air infiniment petit π ; v son volume lorsqu'il entre dans le cylindre chaud, dont il possède déjà la température **T** ; v' son volume lorsqu'il sort du même cylindre, à la même température. Quelles que soient les variations par lesquelles le poids d'air π a passé du volume initial v au volume final v', sa température étant demeurée constamment égale à T, nous savons que la dilatation a donné lieu au développement d'un travail mécanique extérieur, exprimé par $\pi R(a+T)\,L.\,\frac{v}{v'}$ et que par conséquent il a reçu du cylindre ou de la source de chaleur dans laquelle il est plongé une quantité de chaleur équivalente, égale par conséquent à $A\pi R(a+T)L.\,\frac{v}{v'}$.

Si donc nous désignons par Q la quantité totale de chaleur puisée par l'air à la source supérieure de chaleur pendant une période de mouvement, et par F le travail moteur développé correspondant, nous aurons :

$$F = R(a+T)\,\Sigma\pi\,L.\,\frac{v}{v'},$$

et

$$Q = AR(a+T)\,\Sigma\pi\,L.\,\frac{v}{v'}.$$

Le signe Σ indique une somme de termes qui s'étend à toutes les parties du poids d'air total entré dans le cylindre chaud pen

dant une période de mouvement, chacune de ces parties étant respectivement multipliée par le logarithme Népérien du rapport $\frac{v}{v'}$ de son volume initial à son volume final.

Soient de même π_1 un poids d'air infiniment petit; v_1 son volume au moment où il entre dans le cylindre froid dont il possède déjà la température t; v'_1 son volume lorsqu'il sort du même cylindre à la même température. La réduction du volume initial v_1 au volume final v'_1, tandis que la température demeurait constamment égale à t, a exigé l'application d'un travail mécanique externe égal à $\pi_1 R\ (a+t)\ L.\ \frac{v_1}{v'_1}$ et donné lieu au dégagement d'une quantité de chaleur équivalente, égale par conséquent à $A\pi_1 R\ (a+t)\ L.\ \frac{v_1}{v'_1}$, chaleur qui s'est écoulée par les parois du cylindre froid dans la source inférieure de chaleur à température constante où ce cylindre est plongé. Si donc nous désignons par F′ la totalité du travail appliqué à la compression de l'air dans le cylindre froid pendant une période de mouvement de la machine, et par Q′ la chaleur que la source inférieure a dû soustraire au cylindre froid pour que sa température ne s'élevât pas, nous aurons :

$$F' = R\ (a+t)\ \Sigma \pi_1 L.\ \frac{v_1}{v'_1},$$

$$Q' = AR\ (a+t)\ \Sigma \pi_1 L.\ \frac{v_1}{v'_1}.$$

Les sommes $\Sigma\pi_1$ et $\Sigma\pi$ sont égales entre elles; car chacune désigne le poids d'air total qui, à chaque révolution de l'arbre des manivelles, passe d'un cylindre à l'autre. Je dis qu'il en est de même des sommes $\Sigma\pi L.\ \frac{v}{v'}$ et $\Sigma\pi_1 L.\ \frac{v_1}{v'_1}$.

Si l'on renversait, en effet, le sens du mouvement de la machine, de telle sorte que la manivelle du piston du cylindre froid précédât, au lieu de suivre, de 90° la manivelle du piston du cylindre chaud, les mêmes variations de volume qui, dans la marche directe, avaient lieu dans le cylindre chaud auraient lieu

maintenant dans le cylindre froid et réciproquement, c'est-à-dire que les poids d'air ϖ_1 seraient réduits, dans le cylindre chaud, des volumes v_1 aux volumes respectifs v'_1, tandis que les poids ϖ seraient augmentés, dans le cylindre froid, des volumes v aux volumes respectifs v'. Comme les volumes v_1 seraient changés en v'_1 à la température T, cela exigerait une dépense de travail mécanique égale à

$$R\,(a+T)\,\Sigma\,\varpi_1\,L\,.\,\frac{v_1}{v'_1}\,,$$

et donnerait lieu à un écoulement de chaleur dans la source supérieure, à travers les parois du cylindre chaud, égal à $AR\,(a+T)\,\Sigma\varpi_1 L.\,\frac{v_1}{v'_1}$.

Les volumes v étant changés en v' dans le cylindre froid à la température t, cela produirait un travail moteur égal à $R\,(a+t)\,\Sigma\,\varpi\,L.\,\frac{v}{v'}$, pour lequel la source inférieure de chaleur aurait à fournir, pour maintenir la température, une quantité de chaleur égale à $AR\,(a+t)\Sigma\varpi\,L.\,\frac{v}{v'}$.

L'excès de la quantité de chaleur versée dans la source supérieure sur la chaleur puisée à la source inférieure serait donc, dans une période de mouvement rétrograde :

$$AR\left[(a+T)\,\Sigma\,\varpi_1\,L\,.\,\frac{v_1}{v'_1}-(a+t)\,\Sigma\varpi\,L\,.\,\frac{v}{v'}\right]. \qquad (a)$$

Or nous avons vu que, dans une période de mouvement directe, l'excès de la chaleur puisée à la source supérieure sur la chaleur versée dans la source inférieure est :

$$AR\left[(a+T)\,\Sigma\varpi\,L\,.\,\frac{v}{v'}-(a+t)\,\Sigma\varpi_1\,L\,.\,\frac{v_1}{v'_1}\right]. \qquad (b)$$

Nous savons d'ailleurs qu'après deux périodes de mouvement, l'une directe et l'autre rétrograde, les quantités de chaleur échangées entre les deux sources se compensent exactement, comme les quantités de travail mécanique externe développé ou subi par

la masse d'air intermédiaire. Donc l'excès (a) doit être égal à l'excès (b) et l'on a, par conséquent,

$$AR\left[(a+T)\Sigma\pi_1 L.\frac{v_1}{v'_1}-(a+t)\Sigma\pi L.\frac{v}{v'}\right].$$

$$=AR\left[(a+T)\Sigma\pi L.\frac{v}{v'}-(a+t)\Sigma\pi_1 L.\frac{v_1}{v'_1}\right].$$

Supprimant le facteur AR et réunissant dans un même membre les termes dans lesquels entre la même somme Σ, l'équation pré cédente devient :

$$(2a+T+t)\Sigma\pi_1 L.\frac{v_1}{v'_1}=(2a+T+t)\Sigma\pi L.\frac{v}{v'},$$

ce qui exige que $\Sigma\pi_1 L.\frac{v_1}{v'_1} = \Sigma\pi L.\frac{v}{v'}$, comme nous l'avions annoncé.

Revenant maintenant à considérer le mouvement direct de la machine, nous trouvons pour l'excès de la chaleur puisée à la source supérieure sur la chaleur versée dans la source inférieure où le cylindre froid est plongé, dans chaque période de mouvement :

$$Q-Q'=AR\,(T-t)\,\Sigma\pi L.\frac{v}{v'}. \qquad (1)$$

Le rapport de cette chaleur qui a disparu et a donné lieu au travail moteur fourni par l'appareil, à la chaleur puisée à la source supérieure, c'est-à-dire à ce qu'on appellerait dans la pratique la *chaleur dépensée*, est :

$$\frac{Q-Q'}{Q}=\frac{T-t}{a+T}. \qquad (2)$$

Le rapport de cette même chaleur convertie en travail à la chaleur versée dans la source inférieure, et qui a dû être soustraite au cylindre froid, est :

$$\frac{Q-Q'}{Q'}=\frac{T-t}{a+t}. \qquad (3)$$

Ces rapports sont, on le voit, exactement les mêmes que si l'air qui passe alternativement d'un cylindre à l'autre eût été alternativement dilaté dans le cylindre chaud, ramené par une dilatation plus étendue, sans addition ni soustraction de chaleur, à la température du cylindre froid, comprimé ensuite dans le cylindre froid et enfin ramené par une compression plus étendue, sans addition ni soustraction de chaleur, à son état initial de volume, de pression, de température et par conséquent de chaleur interne, suivant les phases et les conditions décrites au § XIX.

Les toiles métalliques qui empruntent à l'air passant du cylindre chaud au cylindre froid une chaleur qu'elles lui restituent intégralement, lorsqu'il repasse du cylindre froid au cylindre chaud, produisent le même effet que la dilatation et la compression, sans addition ni soustraction de chaleur, en donnant lieu à des quantités de travail mécanique positif et négatif qui se compensent mutuellement, ainsi que cela a lieu pour la dilatation et la compression sans variation de chaleur.

Désignant maintenant par Θ le travail moteur fourni par la machine de M. Franchot, dans une période de mouvement direct, travail dont nous avons calculé numériquement la valeur dans le § XX, pour des valeurs données de T, t, L et l, l'on a :

$$\Theta = F - F' = \frac{Q - Q'}{A} = R\,(T - t)\,\Sigma\,\dot{\pi}\,L\,.\,\frac{v}{v'}\,; \qquad (m)$$

remplaçant dans cette expression Q — Q′ par sa valeur tirée de l'équation (2) ci-dessus, il vient :

$$\Theta = \frac{1}{A}\,Q\,\frac{T - t}{a + T}. \qquad (n)$$

Remplaçant Q — Q′ par sa valeur tirée de l'équation (3) ci-dessus :

$$\Theta = \frac{1}{A}\,Q'\,\frac{T - t}{a + t}. \qquad (p)$$

Les trois équations (m), (n), (p) nous font connaître les relations existantes entre le travail Θ fourni par la machine, la quantité de chaleur Q reçue par l'air dans le cylindre chaud, qui est en

pratique la chaleur dépensée, et la quantité de chaleur Q' transmise au cylindre froid et qui doit s'écouler dans le réfrigérant.

Nous avons trouvé, § XX, que pour $T = 200°$, $t = o$, $L = 1$ et $l = 0{,}25$, on a très-approximativement :

$$\Theta = 2{,}844456\, pS^{k \times m}.$$

L'équation (*n*) nous donne, pour la chaleur *dépensée*, en remplaçant $\frac{1}{A}$ par sa valenr 424 :

$$Q = \frac{1}{424} \times \frac{473}{200} \times 2{,}844456\, pS,$$

L'équation (*p*) nous donne pour la chaleur transmise au réfrigérant à la température de 0° :

$$Q' = \frac{1}{424} \times \frac{273}{200} \times 2{,}844456\, pS.$$

Enfin l'équation (*m*) nous donne pour la chaleur disparue et convertie en travail :

$$Q - Q' = \frac{1}{424} \times 2{,}844456\, pS.$$

On peut direque, de la chaleur *dépensée* Q, cette dernière partieest seule utilisée, en considérant comme perdue celle qui est versée au condenseur. D'où l'on voit que la chaleur perdue Q' est à la chaleur utilisée Q — Q' comme 273 : 200, et à la chaleur totale dépensée Q comme 273 : 473; qu'enfin la chaleur utilisée en travail mécanique est les $\frac{200}{473}$ de la chaleur totale dépensée. Cette proportion est la limite supérieure de ce que l'on peut obtenir au moyen d'un corps quelconque, dans une évolution complète entre deux sources indéfinies de chaleur dont les températures diffèrent de 200°. Généralement la limite supérieure du rapport de la chaleur utilisée à la chaleur dépensée est exprimée par $\frac{Q - Q'}{Q} = \frac{T - t}{273 + T}$, c'est-à-dire que cette limite est proportion-

nelle à l'écart des températures des deux sources de chaleur et en raison inverse de la température absolue de la source supérieure. Pour que le rapport $\frac{Q - Q'}{Q}$ pût devenir égal à l'unité, il faudrait que l'on eût $t = - 273$, c'est-à-dire que l'on descendît jusqu'au 0 absolu de la température.

La machine conçue par M. Franchot est donc dans les meilleures conditions théoriques; elle me paraît même pouvoir être réalisée et avantageusement appliquée, dans plusieurs cas, malgré d'assez grandes difficultés pratiques. C'est pourquoi je n'ai pas craint de donner à son sujet des détails étendus, qui ne me semblent dépourvus ni d'intérêt ni d'utilité.

CHAPITRE III.

DES VAPEURS.

XXII. Les vapeurs diffèrent des gaz en ce qu'elles se liquéfient à des températures et sous des pressions qui se rencontrent naturellement à la surface du globe, ou que nous pouvons réaliser par des moyens artificiels. Les phénomènes qui accompagnent le passage d'une substance de l'état liquide à l'état gazéiforme ou inversement, ainsi que les propriétés des vapeurs, ont été récemment l'objet de travaux fort étendus de la part de M. Regnault; les méthodes nouvelles et variées imaginées par ce savant physicien, la grandeur des appareils dont il a fait usage, l'infatigable persévérance avec laquelle il a poursuivi ses expériences lui ont permis d'apporter dans ce genre de recherches un degré de précision que n'avaient point atteint ses devanciers. Nous commencerons par exposer brièvement les résultats auxquels il est parvenu; mais il est nécessaire de rappeler d'abord les notions générales acquises depuis longtemps sur ce sujet.

Concevons un vase entièrement rempli d'eau, d'alcool ou de toute autre substance liquide et dont on puisse faire varier la capacité. Ce sera, par exemple, un cylindre alésé dans lequel jouera un piston, joignant hermétiquement les parois et qui sera

primitivement appliqué sur la surface du liquide. Tout l'ensemble étant à une température déterminée et que nous supposons entretenue constante par une source indéfinie de chaleur, si l'on augmente la capacité du vase en élevant le piston, une partie du liquide se réduit en vapeur qui remplit la totalité de l'espace engendré par le déplacement du piston, et exerce sur ses parois une pression que l'on peut mesurer à l'aide d'un appareil barométrique. Cette pression est la même pour un liquide donné, tant que la température demeure constante et qu'il reste quelque partie de liquide dans le vase. La capacité de celui-ci vient-elle à diminuer par l'abaissement du piston, une partie de la vapeur se liquéfie, mais celle qui remplit l'espace restant libre au-dessus du liquide conserve invariablement la même pression. Pour que les choses se passent exactement comme nous venons de le dire, il suffit que les variations de capacité du vase aient lieu avec une extrême lenteur. Si elles étaient rapides, elles seraient accompagnées de variations dans la pression et la température de la vapeur. Mais, une fois la température ramenée à la valeur primitive par une addition ou une soustraction de chaleur empruntée ou cédée à la source extérieure que nous supposons de température absolument invariable, la pression de la vapeur redeviendrait aussi exactement égale à ce qu'elle était avant l'accroissement ou la diminution rapide du volume qu'elle occupe.

A mesure que le vase s'agrandit, de nouvelles portions du liquide qu'il renferme se vaporisent, et il arrivera un terme où la totalité sera convertie en vapeur. A partir de ce point, si la capacité du vase augmente encore, la température étant toujours maintenue constante, aucune portion nouvelle de vapeur ne pouvant plus s'ajouter à celle qui est déjà formée, celle-ci se dilatera et sa pression diminuera en même temps que sa densité. La loi de cette diminution, dans les instants qui suivent la vaporisation totale du liquide, n'a été déterminée expérimentalement pour aucune substance d'une façon précise ; mais nous sommes autorisé à induire des expériences de M. Regnault sur l'acide sulfureux, le gaz ammoniac, les acides sulfhydrique et carbonique, etc., à des températures très-supérieures à celle où une réduction de volume, sans variation de température, aurait produit une liquéfaction

partielle, que cette loi s'écarte beaucoup de celle de Mariotte et que la pression d'une vapeur, à partir du moment où la totalité du liquide est gazéifiée, décroît dans un rapport plus grand que le volume n'augmente, de telle sorte que, si, par exemple, le volume est doublé, la pression sera réduite à moins de moitié de la pression primitive.

Quoi qu'il en soit, la vapeur au contact du liquide dont elle émane, à une température donnée et entretenue constante t, possède une force élastique et exerce une pression dépendante uniquement de cette température. Sa densité ou l'inverse de la densité, c'est-à-dire le volume occupé par l'unité de poids de la vapeur, dépend par conséquent aussi de la température seule. Cette pression et cette densité sont, en outre, les plus grandes sous lesquelles la vapeur puisse exister à la température fixe t; car toute tentative de réduire le volume et d'augmenter la pression n'a d'autre résultat que la liquéfaction d'une partie de la vapeur proportionnelle à la réduction du volume occupé. Dans ces conditions, on dit que l'espace est saturé de vapeur, ou bien que la vapeur est à l'état de *saturation* ou à son maximum de densité à la température t. Désignant donc par p la force élastique d'une vapeur à l'état de saturation et par t la température correspondante, il existe entre ces deux éléments une relation

$$p = \varphi(t)$$

qui serait l'équation de la courbe continue, dont les abscisses représenteraient les degrés de température et les ordonnées les pressions respectivement correspondantes de la vapeur, telles que l'expérience les donne. On aurait aussi, en appelant v le volume de l'unité de poids de vapeur à l'état de saturation, une relation

$$v = f(t)$$

qui serait l'équation de la courbe continue construite sur les mêmes abscisses que la précédente, et dont les ordonnées représenteraient le volume v. Ces courbes, une fois construites pour une vapeur donnée, feront connaître le maximum de pression et le minimum de volume de l'unité de poids sous lesquels elle pourra

exister à chaque température t. Si elle se rencontre, à la température t, exerçant une pression p' moindre que l'ordonnée p de la courbe $p = \varphi(t)$, on sera certain qu'elle est absolument *sèche*, c'est-à-dire qu'elle n'est mêlée d'aucune partie du liquide dont elle émane. On dit alors que la vapeur est *surchauffée*, et cette expression est parfaitement juste. En effet, la vapeur à l'état de saturation posséderait la force élastique ou pression p', à une certaine température t' moindre que t et telle qu'on aurait : $p' = \varphi(t')$. On peut concevoir que cette vapeur, étant alors séparée du liquide générateur, reçoive de la chaleur d'une source extérieure, par suite de laquelle sa température s'élève de t' à t, en même temps qu'on augmente son volume de manière que la pression p' ne varie pas; d'où l'on voit que la vapeur, à la température t et sous la pression p' plus petite que p, peut toujours être considérée comme provenant de l'échauffement de la vapeur à l'état de saturation à une température moindre et sous la même pression, qui se serait dilatée en même temps qu'elle recevait de la chaleur.

Pour les vapeurs surchauffées, au lieu des équations $p = \varphi(t)$, $v = f(t)$, on a une relation entre les trois quantités p, v et t sur laquelle nous ne possédons de notions expérimentales un peu précises qu'à partir de limites extrêmement écartées de celles qui correspondent à l'état de saturation.

Des vapeurs à l'état de saturation.

XXIII. M. Regnault a déterminé, par un très-grand nombre d'expériences poursuivies avec l'habileté et la persévérance qui le distinguent, les courbes des pressions de la vapeur d'eau et de plusieurs autres vapeurs à l'état de saturation, entre des limites de températures assez écartées. Il nous est impossible de reproduire ici les tracés des courbes et d'entrer dans les détails de ces expériences; nous devons nous borner à donner les dernières conclusions de ce grand travail.

En cherchant, à l'exemple des physiciens qui l'ont précédé, des

équations empiriques qui représentassent, avec une grande approximation, les faits observés et pussent suppléer aux courbes construites sur les températures et les pressions comme coordonnées, M. Regnault a été conduit à adopter la formule générale suivante, que M. Biot avait déjà proposée et essayée :

$$\text{Log. } F = a + b\alpha^t + c\beta^t,$$

où F désigne la force élastique ou la pression d'une vapeur à l'état de saturation, t la température, a, b, c, α et β cinq constantes à déterminer pour chaque espèce de vapeur, de manière que l'équation satisfasse aux résultats de cinq observations convenablement choisies près des limites et dans l'intervalle des températures auxquelles les expériences ont été étendues. Il remarque d'ailleurs que le calcul donne toujours pour le terme $c\beta^t$ des valeurs extrêmement petites, qui n'influent sensiblement que sur les valeurs de F très-petites et correspondantes aux températures les plus basses, de sorte que la formule à une seule exponentielle

$$\text{Log. } F = a + b\alpha^t$$

représente avec un degré d'exactitude très-suffisant l'ensemble des observations, dans un intervalle déjà considérable de températures. Les trois constantes a, b, α peuvent être déterminées au moyen de trois observations choisies aux températures extrêmes, et au milieu de l'intervalle auquel la formule est applicable. Dans tous les cas, sans exception, la valeur calculée pour la constante α est une fraction très-rapprochée de l'unité; d'ailleurs, la constante b est affectée du signe —. Il en résulte que le terme soustractif $b\alpha^t$ diminue à mesure que la température augmente, et deviendrait nul pour une température infinie. Le logarithme de la pression et la pression elle-même ne croîtraient donc pas indéfiniment avec la température, mais convergeraient vers une limite fixe et déterminée. La formule adoptée est, sur ce point, en harmonie avec les tracés des courbes donnés par les expériences, dont les ordonnées semblent ne pas croître indéfiniment et qui paraissent avoir une asymptote parallèle à l'axe des températures.

La constante b étant toujours négative, on peut écrire la formule sous la forme :

$$\text{Log. F} = a - b\alpha^t,$$

b désignant cette fois un nombre positif.

Je donne le tableau des valeurs des constantes a, b et α de cette dernière formule, telles que M. Regnault les a calculées pour 28 substances qu'il a soumises à l'expérience. Ce tableau diffère de celui qui se trouve à la page 654 du second volume de la *Relation des expériences...*, etc., en ce que j'ai mis le signe — en évidence devant le second terme, afin de pouvoir donner la constante b par son logarithme qu'il faut employer dans le calcul, et en ce que j'ai ramené au 0 du thermomètre centigrade le point de départ de toutes les températures t, tandis que M. Regnault a compté les températures t à partir d'une origine ou d'un zéro qui varie d'une vapeur à une autre.

Ainsi, pour la vapeur d'eau, les températures t sont comptées, par M. Regnault, à partir de 20° au-dessous de 0 du thermomètre centigrade; pour la vapeur de chloroforme, à partir de 20° au-dessus du même zéro, etc. Le déplacement du 0 ou du point de départ des températures t n'entraîne aucun changement dans les valeurs des constantes a et α, et n'influe que sur la valeur de la constante b. En effet, soit τ le point de départ des températures t dans la formule Log. F $= a - b\alpha^t$ de M. Regnault. En comptant les températures à partir du 0 de l'échelle thermométrique, l'exposant t va être remplacé par $t + \tau$ et en désignant par a', b' et α' les valeurs des constantes qui conviennent à cette nouvelle origine, on a :

$$\text{Log. F} = a' - b'\alpha'^{t + \tau}.$$

Les deux formules devant donner les mêmes valeurs de F pour les mêmes valeurs de t, on doit avoir identiquement :

$$a - b\alpha^t = a' - b'\alpha'^{t + \tau},$$

quelle que soit la valeur de t, ce qui exige que l'on ait séparément :

$$a' = a \quad \text{et} \quad b'\alpha'^{t + \tau} = b\alpha^t.$$

Prenant les logarithmes des deux membres de la seconde équation, on a :

$$\text{Log. } b' + (t + \tau) \text{ Log. } \alpha' = \text{Log. } b + t \text{ Log. } \alpha,$$

ou bien

$$\text{Log. } b' + \tau \text{ Log. } \alpha' + t \text{ Log. } \alpha' = \text{Log. } b + t \text{ Log. } \alpha.$$

Cette dernière équation devant être satisfaite pour une valeur quelconque de t, il faut qu'on ait séparément :

$$t \text{ Log. } \alpha' = t \text{ Log. } \alpha, \quad \text{d'où} \quad \alpha' = \alpha,$$

et en remplaçant maintenant α' par α :

$$\text{Log. } b' + \tau \text{ Log. } \alpha = \text{Log. } b,$$

d'où

$$\text{Log. } b' = \text{Log. } b - \tau \text{ Log. } \alpha.$$

Ainsi, dans la formule où les températures t partent du 0 de l'échelle thermométrique ordinaire, les constantes a et α conservent les valeurs calculées par M. Regnault. La constante b change seule, et pour obtenir la valeur modifiée il suffit de retrancher du logarithme de la valeur de b inscrite dans le tableau de M. Regnault le produit de log. α par τ. τ est, d'ailleurs, tantôt positif, tantôt négatif.

Voici deux exemples de ce calcul :

Pour la vapeur d'eau, les valeurs calculées par M. Regnault sont : $a = 5{,}4233177, b = -5{,}4642763$, log. $\alpha = \bar{1}{,}9972311$. Sa formule est log. $F = a + b\alpha^t$, et la température t qui figure en exposant est égale à $T + 20°$, T désignant la température comptée sur l'échelle et à partir du zéro du thermomètre centigrade, ce qui revient à dire que les températures t sont comptées à partir de $-20°$. Donc ici $\tau = -20$ et log. $b' =$ log. $b + 20$ log. α.

Log. $\alpha = \bar{1}.9972311$	$20 \times$ Log $\alpha = \bar{1}.9446220$
Log. $b =$ Log. 5,4233177	$= 0{,}7375327$
Log. $b' =$ Log. $b + 20$ Log. α	$= 0{,}6821547$

Cette valeur de log. b' est celle qui est inscrite dans le tableau sous le titre de log. b.

Pour la vapeur d'éther méthyloxalique, les valeurs calculées par M. Regnault sont

$$a = 5{,}0794019, \quad b = -2{,}9973350, \quad \text{Log.}\ \alpha = \bar{1}.9974606,$$

et dans la formule

$$\text{Log. F} = a + b\alpha^t, \quad \text{l'on a} \quad t = \text{T} - 110,$$

c'est-à-dire que les températures t sont comptées à partir de 110° au-dessus du zéro du thermomètre centigrade, on a donc

$$\tau = 110 \quad \text{et} \quad \text{Log.}\ b' = \text{Log.}\ b - 110\ \text{Log.}\ \alpha,$$

$$\text{Log.}\ b = \text{Log.}\ 2{,}9973350 = 0{,}4767353$$

$$-110\ \text{Log.}\ \alpha = -110 \times \bar{1}.9974606 = \underline{0{,}2793340}$$

$$\text{Log.}\ b' = \text{Log.}\ b - 110\ \text{Log.}\ \alpha = 0{,}7560693.$$

C'est la valeur de log. b inscrite dans le tableau à la colonne de l'éther méthyloxalique.

TABLEAU des valeurs des constantes de la formule Log. F = a — b α^t, *où* F *exprime la pression de la vapeur en millimètres de mercure et* t *la température accusée par le thermomètre centigrade. La dernière colonne donne, d'après M. Regnault, p.* 658 *du* 2ᵉ *volume de la* Relation des expériences, etc., *les températures d'ébullition des divers liquides sous la pression de* 760 *millimètres de mercure.*

NATURE DES LIQUIDES.	CONSTANTES DE LA FORMULE Log. F = $a - b\,\alpha^t$			LIMITES DES TEMPÉRATURES entre lesquelles les constantes de la formule sont calculées.	TEMPÉRATURES d'ébullition sous la pression de 760 millimètres de mercure.
	a.	Log. *b.*	Log. *α.*		
Eau	5,4233177	0,6821547	$\bar{1}$.9972311	— 20 et + 220	100 »
Alcool	5,5431975	0,6446983	$\bar{1}$.9972021	— 20 et + 150	78,26
Éther	5,1783777	0,4647731	$\bar{1}$.9970503	— 20 et + 120	34,97
Sulfure de carbone	5,0330157	0,4680207	$\bar{1}$.9970960	— 20 et + 140	46,20
Chloroforme	5,0858959	0,5167502	$\bar{1}$.9971359	+ 20 et + 164	60,16
Benzine	4,6766684	0,5277083	$\bar{1}$.9965676	— 24 et + 164	80,36
Chlorure de carbone, $C^2\,Cl^6$	4,9193542	0,5353896	$\bar{1}$.9970602	— 20 et + 188	76,50
Éther chlorhydrique	5,0708377	0,3830832	$\bar{1}$.9967117	— 32 et + 92	12,50
Éther bromhydrique	5,0624175	0,4573330	$\bar{1}$.9969523	— 24 et + 136	38,37
Éther iodhydrique	4,5800247	0,4708905	$\bar{1}$.9966846	+ 8 et + 150	»
Esprit-de-bois	5,3214897	0,5925495	$\bar{1}$.9969288	— 14 et + 142	66,78
Hydrocarbure de brôme	5,5784750	0,6803487	$\bar{1}$ 9981344	— 28 et + 224	131,60
Acétone	5,1516936	0,5191489	$\bar{1}$.9971210	+ 22 et + 138	56,30
Chlorure de silicium	4,5959425	0,4319599	$\bar{1}$.9965260	— 26 et + 62	56,81
Chlorure phosphoreux	4,7479108	0,5008340	$\bar{1}$.9968895	0 et + 68	73,80
Chlorure de bore	4,8499449	0,3554651	$\bar{1}$.9966440	— 27 et + 81	18,23
Chlorure de cyanogène	4,6723407	0,3150692	$\bar{1}$.9954023	— 30 et + 70	12,66
Éther méthyloxalique	5,0794019	0,7560693	$\bar{1}$.9974606	+110 et + 250	164,20
Essence de térébenthine	6,1736369	0,7677246	$\bar{1}$.9984296	0 et + 160	159,15
Mercure	6,0617954	0,8899016	$\bar{1}$.9989249	0 et + 512	357,25
Soufre	5,1545031	0,4384743	$\bar{1}$.9986684	0 et + 553	490 »
Acide sulfureux	5,2802250	0,3457563	$\bar{1}$.9965172	— 28 et + 62	— 10,08
Éther méthylique	5,2032543	0,2854047	$\bar{1}$.9965861	— 20 et + 32	— 23,65
Éther méthylchlorhydrique	5,4884600	0,3447398	$\bar{1}$.9969750	— 30 et + 30	— 23,73
Ammoniaque	5,7164879	0,3462392	$\bar{1}$.9967812	— 22 et + 82	— 38,5
Acide sulfhydrique	5,6672296	0,2428549	$\bar{1}$.9968989	— 28 et + 68	— 61,8
Acide carbonique	6,1737956	0,2412033	$\bar{1}$.9971003	— 26 et + 42	— 78,2
Protoxyde d'azote	9,2420206	0,6815974	$\bar{1}$.9991451	— 26 et + 40	— 87 »

La formule donne généralement des valenrs assez approchées de la pression, pour les températures comprises entre les limites des observations employées pour calculer les valeurs des constantes. L'écart entre la pression calculée et la pression observée dépasse assez rarement 2 ou 3 pour 100 de cette dernière. Toutefois il y a certains écarts irréguliers qui tiennent peut-être à quelque erreur d'observation. Ainsi, pour la vapeur d'eau à 200°, la formule donne pour F, F = 12006 millim. au lieu de 11689 millim. que donne l'expérience. L'écart 317 millim. est égal à 2,7 pour 100 de la valeur donnée par l'observation.

Pour la même vapeur à 0°, la formule donne une pression de $4^{\text{millim.}},10$ de mercure. M. Regnault donne, d'après l'expérience, $4^{\text{millim.}},60$. La différence 0,50 est ici plus de 10 pour 100 du résultat observé.

Pour $t = -20°$ la formule donne $F = 0^{\text{millim.}},91$ au lieu de 0,927, résultats qui sont beaucoup moins écartés l'un de l'autre.

Enfin, pour $t = -32$, la formule donne $F = 0,335$ au lieu de 0,320.

Mais la formule, appliquée à des températures prises très-loin de l'intervalle des observations dont les résultats ont servi à calculer les constantes, donnerait des erreurs énormes. C'est ce dont il est facile de s'assurer pour les substances qui se liquéfient à des températures très-basses. Ainsi, en appliquant la formule et les constantes du tableau à la détermination des forces élastiques de l'ammoniaque, de l'acide sulfhydrique, de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote aux températures respectives de — 38°,5, —61°,8, — 78°,2 et—87°, qui, d'après M. Regnault, sont celles de l'ébullition de ces liquides sous la pression de 760 millim. de mercure, on trouve :

Pour l'ammoniaque. . . .	$580^{\text{milli.}},98$	au lieu de 760.
Pour l'acide sulfhydrique.	886 ,43	
Pour l'acide carbonique..	1723 ,5	
Pour le protoxyde d'azote.	3369 ,6	

Si donc on veut éviter de recourir aux tables numériques des

forces élastiques de la vapeur d'eau et des autres vapeurs qui se trouvent dans l'ouvrage de M. Regnault, il ne faut du moins employer la formule Log. $F = a - b\alpha^t$, avec les constantes inscrites au tableau, qu'entre les limites des températures pour lesquelles ces constantes ont été calculées.

XXIV. Plusieurs physiciens s'étaient occupés de mesurer la chaleur latente de la vapeur d'eau à des températures et sous des pressions diverses.

M. Regnault a repris ces recherches par des méthodes nouvelles. Il s'est d'abord posé la condition que la vapeur fût maintenue, depuis la chaudière où elle était produite jusqu'au calorimètre dans l'intérieur duquel elle était liquéfiée, sous une pression invariable. A cet effet, il opérait sous la pression d'une atmosphère artificielle, établie et maintenue constante dans l'ensemble de ses appareils pendant toute la durée de chaque expérience. Il a pris toutes les précautions nécessaires pour que la vapeur arrivât au calorimètre à la température qu'elle possédait dans la chaudière et absolument sèche, c'est-à-dire sans entraîner avec elle aucune particule d'eau liquide. Il a ainsi obtenu la mesure de la quantité totale de chaleur qu'un kilogramme de vapeur à l'état de saturation, sous une pression et à une température déterminées, abandonne en se liquéfiant et se transformant en eau liquide à la température de 0°, ou, ce qui est évidemment la même chose, de la quantité de chaleur qu'il faut ajouter à un kilogramme d'eau liquide à la température de 0° pour la vaporiser et la transformer en un poids égal de vapeur à saturation sous une pression et une température déterminées.

Une première série de 38 expériences faites sous la pression atmosphérique, qui a varié de $740^{\text{millim.}},43$ à $766^{\text{millim.}},19$ de mercure, a donné, pour la quantité totale de chaleur nécessaire pour la vaporisation d'un kilogramme d'eau à 0, des nombres dont les extrêmes sont 635,6 et 638,4 et la moyenne générale 636,67 unités de chaleur.

Opérant ensuite sous des pressions qu'il a fait varier depuis $1448^{\text{millim.}},47$ jusqu'à $10354^{\text{millim.}},84$ de mercure (soit $1^{\text{at}},9$ à $13^{\text{at}},6$), il a trouvé que la quantité de chaleur totale nécessaire à

la vaporisation d'un kilogramme d'eau à 0 augmente avec la pression sous laquelle la vapeur est formée.

Enfin une dernière série d'expériences a été faite sous des pressions très-inférieures à celle de l'atmosphère (14 à 13,6 millim. de mercure).

M. Regnault a montré que les résultats de ces expériences si nombreuses et si variées sont représentés, avec une exactitude aussi grande qu'on puisse le désirer, par la formule :

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305T,$$

dans laquelle λ désigne la quantité totale de chaleur que doit recevoir un kilogramme d'eau à 0°, pour être transformée en vapeur à l'état de saturation à la température T et sous la pression correspondante à cette température. L'unité de chaleur, dans cette formule, est le calorique spécifique moyen de l'eau liquide entre 0° et 30°.

Dans les expériences de M. Regnault, l'eau liquide est d'abord échauffée d'une température voisine de 0° jusqu'à la température T, sous la pression propre à la vapeur saturant l'espace qu'elle occupe à cette même température; puis elle est vaporisée. La quantité totale de chaleur λ se compose donc de deux parties, l'une qui est employée à porter la température de l'eau liquide de 0° à T, l'autre employée à la transformation de l'eau en vapeur à cette même température et sous la même pression constante. Cette dernière constitue proprement la chaleur *latente* de la vapeur, que nous appellerons désormais chaleur de *vaporisation*. Pour distinguer la chaleur consommée par l'échauffement de l'eau liquide de 0° à T de la chaleur de vaporisation, il était indispensable de s'assurer si la chaleur spécifique de l'eau liquide est indépendante de la température, ou si elle varie avec la température et suivant quelle loi. C'est ce que M. Regnault a fait. Il a reconnu que, en prenant pour unité de chaleur celle qui est nécessaire pour porter de 0° à 1° la température d'un kilogramme d'eau liquide, la quantité de chaleur Q abandonnée par un kilogramme d'eau à la température quelconque T, en se refroidissant jusques à 0°, est exprimée par la formule :

$$Q = T + 0{,}00002T^2 + 0{,}0000003T^3.$$

La chaleur spécifique de l'eau, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer d'un degré un kilogramme d'eau qui est déjà à la température T, est évidemment égale à la fonction dérivée de Q, et l'on a :

$$\frac{dQ}{dT} = 1 + 0{,}00004T + 0{,}0000009T^2\,;$$

d'où l'on voit que la chaleur spécifique de l'eau, entre 0° et les températures les plus élevées que l'on ait atteintes jusqu'ici dans la pratique industrielle ou même dans les expériences de laboratoire, varie extrêmement peu.

Cette chaleur spécifique, étant représentée par 1 pour T=0, sera égale à 1,005 pour T=100°, à 1,016 pour T=200°, à 1,0204 pour T=230°.

La chaleur de vaporisation de l'eau à la température quelconque T et sous la pression propre de la vapeur saturant l'espace à cette température est égale à la différence

$$\begin{aligned}\lambda - Q &= 606{,}5 + 0{,}305T - T - 0{,}00002T^2 - 0{,}0000003T^3\\ &= 606{,}5 - (0{,}695T + 0{,}00002T^2 + 0{,}0000003T^3).\end{aligned}$$

Elle diminue donc considérablement à mesure que la température augmente ;

à 0°,	elle est de.	606,5 unités.
à 100°,	— de.	536,5
à 200°,	— de	464,3
à 230°,	— de.	441,9

M. Regnault a déterminé, de la même manière que pour l'eau, les chaleurs de vaporisation de quelques autres liquides. Voici les résultats auxquels il est arrivé :

Sulfure de carbone. — La chaleur totale nécessaire pour élever la température du sulfure de carbone liquide de 0° à T°, T étant compris entre 0 et 140°, et transformer le liquide en vapeur saturant l'espace à cette température, est exprimée par l'équation :

$$\lambda = 90 + 0{,}14601T - 0{,}0004123T^2.$$

La chaleur nécessaire pour élever la température du sulfure de carbone liquide de 0° à T° est représentée entre les mêmes limites par la formule

$$Q = 0{,}23523T + 0{,}000081515T^2\ ;$$

la chaleur de vaporisation du sulfure de carbone est, en conséquence,

$$\lambda - Q = 90 - 0{,}08922T - 0{,}0004938T^2.$$

Alcool. — La quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de l'alcool liquide de 0° à T°, T étant compris entre 0 et 150°, est représentée par l'équation

$$Q = 0{,}54754T + 0{,}0011218T^2 + 0{,}0000022060T^3.$$

La chaleur totale nécessaire pour échauffer l'alcool liquide de 0 à T°, et le transformer en vapeur à cette température est représentée, en prenant les températures pour abscisses et les quantités de chaleur pour ordonnées, par une courbe sinueuse dont M. Regnault n'a pas jugé utile de chercher l'équation approchée, parce qu'il admet que les irrégularités de la courbe tracée d'après l'ensemble des expériences sont dues à des changements moléculaires, non permanents, que l'alcool subirait pendant l'ébullition sous de hautes pressions, et peut-être au défaut de pureté de l'alcool qu'il est difficile d'obtenir absolument pur. Nous citerons quelques résultats numériques.

A 0° la chaleur de vaporisation de l'alcool a été trouvée de 236,5 unités. A 50° la chaleur totale λ, nécessaire pour élever la température du liquide de 0 à 50° et le transformer en vapeur saturant l'espace à cette température, est de 264 unités.

La chaleur de vaporisation à 50° est donc

$$\lambda - Q = 264 - (27{,}377 + 2{,}8045 + 0{,}27575) = 233{,}54\ :$$

à 100° on a : $\lambda = 267{,}3,$

la chaleur de vaporisation

$$\lambda - Q = 267{,}3 - (54{,}754 + 11{,}218 + 2{,}206) = 199{,}12\ ;$$

à 150°, on a : $\lambda = 285{,}3$,

la chaleur de vaporisation

$$\lambda - Q = 285{,}3 - (82{,}124 + 25{,}2405 + 7{,}44525) = 170{,}49.$$

Éther. — La chaleur totale nécessaire pour élever la température de l'éther liquide de 0 à T° et le transformer en vapeur à cette température, T étant compris entre 0 et 120°, est :

$$\lambda = 94 + 0{,}4500T - 0{,}0005555T^2.$$

La chaleur nécessaire pour chauffer l'éther liquide de 0° à T° est :

$$Q = 0{,}52900T + 0{,}00029587T^2;$$

d'où la chaleur de vaporisation de l'éther,

$$\lambda - Q = 94 - (0{,}079T + 0{,}00085137T^2).$$

Benzine. — Entre 0° et 210°

$$\lambda = 109 + 0{,}24429T - 0{,}0001315T^2;$$

La chaleur spécifique moyenne de la benzine a été trouvée égale à 0,443 entre 0° et 24°; elle n'a pas été déterminée pour des températures plus élevées.

Chloroforme. — On a entre 0 et 160°

$$\lambda = 67 + 0{,}1375T,$$
$$Q = 0{,}23235T + 0{,}000050716T^2;$$

la chaleur de vaporisation

$$\lambda - Q = 67 - (0{,}09485T + 0{,}000050716T^2).$$

L'équation $\lambda = 67 + 0{,}1375\,T$ représente une ligne droite autour de laquelle oscillent les valeurs de λ données par les expériences

directes, en s'en écartant assez peu. Ces dernières valeurs ne forment pas une courbe continue, ce qui est probablement dû au défaut d'homogénéité de la substance.

Chlorure de carbone. — Entre 0 et 160°

$$\lambda = 52 + 0{,}14625T - 0{,}000172T^2,$$
$$Q = 0{,}19797T + 0{,}00009058T^2,$$

Chaleur de vaporisation

$$\lambda - Q = 52 - (0{,}05172T + 0{,}00026258T^2).$$

Les expériences donnent des résultats réguliers et sont représentées, avec de très-faibles écarts, par la formule.

Acétone. — Entre 0 et 140° :

$$\lambda = 140{,}5 + 0{,}3664T - 0{,}000516T^2,$$
$$Q = 0{,}50643T + 0{,}00039648T^2.$$

Chaleur de vaporisation

$$\lambda - Q = 140{,}5 - (0{,}14003T + 0{,}00091248T^2).$$

Les expériences donnent des résultats assez peu réguliers, entre lesquels se trouvent placées les valeurs calculées par la formule.

XXV. M. Regnault n'a point encore déterminé expérimentalement les densités des vapeurs à l'état de saturation, sous diverses pressions. Cette recherche présente des difficultés extrêmement grandes, à cause de l'état d'instabilité où se trouvent alors les vapeurs, tellement voisines du point de liquéfaction que des forces très-petites suffisent pour la déterminer partiellement. Cette lacune dans les expériences est d'autant plus regrettable qu'elle nous fournirait une précieuse vérification des principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur, d'après lesquels ces densités peuvent être calculées, lorsqu'on connaît la relation existante entre les pressions et les températures des vapeurs à l'état de saturation, ainsi que leurs chaleurs latentes, telles que M. Regnault les a déterminées.

Reprenons les équations fondamentales (*a*), (*b*), (*c*) applicables à tous les corps, données dans le § IX du chapitre Ier :

$$dt = \left(\frac{dt}{dp}\right) dp + \left(\frac{dt}{dv}\right) dv,$$
$$dU = Xdp + Ydv,$$
$$dQ = Xdp + (Y + Ap)\, dv,$$

et appliquons-les à l'unité de poids (un kilogramme) d'une substance partie à l'état liquide, partie à l'état de vapeur reposant sur le liquide et saturant par conséquent l'espace à une température t et sous une pression déterminée et invariable p. Concevons que la capacité du vase contenant cette substance puisse augmenter ou diminuer, la paroi mobile supportant de la part de la vapeur et exerçant à son tour sur elle la pression p. Nous savons que, dans ces conditions, l'addition ou la soustraction d'une quantité infiniment petite de chaleur dQ aura pour effet de vaporiser une partie du liquide ou de liquéfier une partie de la vapeur, sans occasionner aucune variation de température ni de pression. Le volume v du vase seul variera avec la chaleur ajoutée ou soustraite. t et p demeurant constantes, nous devons écrire dans nos équations générales : $dt = 0; dp = 0$ et aussi $\left(\frac{dt}{dv}\right) = 0$, puisque la variation du volume v n'est accompagnée d'aucun changement de température. Ces équations deviennent donc :

$$0 = \left(\frac{dt}{dp}\right) \times 0 + 0 \times dv = 0,$$
$$dU = Ydv, \qquad (1)$$
$$dQ = (Y + Ap)\, dv. \qquad (2)$$

Nous avons, en outre, § VIII du chap. 1er, l'équation générale :

$$dQdt = A\varphi(t)\, dpdv,$$

qui est applicable à tous les corps et dans laquelle dQ désigne la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir le corps à la température constante t (ce qui est précisément le cas où nous nous

trouvons ici), pendant que son volume augmente de dv, et dp l'accroissement de pression correspondant à un accroissement dt de la température, le volume demeurant invariable. dQ a donc précisément la même signification dans cette dernière équation et dans l'équation (2). De plus, si la température venait à varier, le volume demeurant invariable, la pression p varierait suivant la loi que nous supposons connue par les expériences faites sur les forces élastiques de la vapeur à saturation. La dernière équation peut donc, en divisant ses deux membres par dt, se mettre sous la forme :

$$dQ = A\varphi(t) \frac{dp}{dt} dv,$$

$\frac{dp}{dt}$ désignant ici la dérivée de la fonction connue qui donne la force élastique de la vapeur à l'état de saturation par sa température. Enfin nous savons que la fonction $\varphi(t)$ est une fonction générale, la même pour tous les corps et qui n'est autre chose que la température *absolue* que nous avons désignée par $a + t$, a étant égal à 273 (§ XVI du chap. II). Substituant donc $a + t$ à $\varphi(t)$, nous avons en définitive

$$dQ = A(a + t) \frac{dp}{dt} dv. \qquad (3)$$

La dérivée $\frac{dp}{dt}$ est, comme la force élastique p elle-même, une fonction de la température seule, indépendante du volume v. Cette équation s'intègre donc immédiatement et, si nous désignons par v_0 le volume de la substance entièrement liquide à la température t et par V le volume de la même substance entièrement vaporisée et saturant l'espace à la même température, l'intégration nous donne pour l'expression de la chaleur de vaporisation sous la pression p :

$$Q = A(a + t) \frac{dp}{dt} (V - v_0). \qquad (I)$$

Cette chaleur de vaporisation se compose de deux parties, l'une équivalente au travail mécanique externe développé par l'accroissement de volume que le liquide a pris en se vaporisant, et qui a

disparu; l'autre qui constitue seule l'accroissement de chaleur interne, par suite de laquelle les particules de la substance ont été portées et sont maintenues aux distances et dans les positions mutuelles nécessaires pour constituer la vapeur. La première partie est évidemment égale à $Ap\ (V - v_0)$. La seconde est par conséquent égale à la différence

$$Q - Ap\ (V - v_0) = A\left[(a + t)\frac{dp}{dt} - p\right](V - v_0).$$

C'est au reste ce qui résulte du rapprochement des équations (1), 2) et (3); car, en égalant entre elles les expressions de dQ données par (2) et (3), l'on a :

$$(Y + Ap)\ dv = A\ (a + t)\ \frac{dp}{dt}\ dv.$$

Divisant les deux membres par dv et tirant la valeur de Y, il vient :

$$Y = A\left[(a + t)\frac{dp}{dt} - p\right],$$

et cette valeur de la fonction Y étant portée dans l'équation (1), celle-ci donne

$$dU = A\left[(a + t)\frac{dp}{dt} - p\right] dv.$$

Le multiplicateur de dv dans le second membre étant une fonction de la température seule t et indépendante de v, l'intégration entre les limites v_0 et V donne immédiatement :

$$U = A\left[(a + t)\frac{dp}{dt} - p\right](V - v_0), \qquad \text{(II)}$$

expression de l'excès de la chaleur interne d'un kilogramme de vapeur à l'état de saturation, à la température t et sous la pression p, sur la chaleur interne d'un kilogramme de la substance liquide à la même température t et sous la même pression p. Cette expression est identique avec celle que nous avions déjà tirée directement du principe fondamental de la disparition d'une quantité de chaleur équivalente au travail externe développé.

Du tracé ou de l'équation de la courbe déterminée par une série d'expériences, qui donne les valeurs des forces élastiques p d'une vapeur en fonction des températures t, on déduit par un tracé graphique ou par le calcul la valeur de la fonction dérivée $\frac{dp}{dt}$. Connaissant d'ailleurs la valeur de l'équivalent calorifique du travail $A = \frac{1}{424}$ et le nombre a qu'il faut ajouter à t pour obtenir la température *absolue* et qui est égal à 273°, tout est connu dans les seconds membres des équations (I) et (II), excepté le facteur $V - v_0$ qui exprime la différence des volumes d'un kilogramme de vapeur à l'état de saturation à la température t et sous la pression p et d'un kilogramme de la substance liquide à cette température et sous la même pression. La chaleur de vaporisation Q, qui forme le premier membre de l'équation (I), est d'ailleurs connue en fonction de la température, pour les diverses substances que M. Regnault a soumises à l'expérience. L'équation (I), en y introduisant les valeurs numériques expérimentales, fournira donc les valeurs correspondantes aux diverses températures du facteur $V - v_0$. Si la loi de dilatation du liquide est connue, depuis les températures habituelles sous lesquelles les densités sont habituellement déterminées jusques à la température t, on connaîtra le volume v_0 du liquide, qui, ajouté à la valeur calculée de $V - v_0$, donnera le volume V du kilogramme de vapeur à l'état de saturation et à la température t. La valeur de V est précisément l'inverse du poids spécifique ou poids du mètre cube, si l'on prend le mètre cube pour unité, de la vapeur à l'état de saturation. Les valeurs de $V - v_0$ étant ensuite portées dans l'équation (II), avec les valeurs correspondantes de t, de p et de $\frac{dp}{dt}$, celle-ci fournira les valeurs de U. Dans presque tous les cas, v_0 est une fraction tellement petite de V qu'elle peut être négligée.

Je donne comme exemple le calcul de la chaleur d'évaporation, de la chaleur interne U et du poids du mètre cube de la vapeur d'eau saturant l'espace qu'elle occupe à la température de 100°. Nous posons immédiatement dans l'équation (I) :

$$A = \frac{1}{424} \,;\; a + t = 273 + 100 = 373.$$

$p = 760$ millim. de mercure, ce qui équivaut à 10,333 kilog. sur un mètre carré.

La chaleur de vaporisation Q, d'après les expériences de M. Regnault (§ XXIV) $= 536,5$.

Quant à la valeur de $\frac{dp}{dt}$, nous pouvons la tirer approximativement soit du tableau des valeurs numériques des pressions p, soit de l'équation empirique :

$$\text{Log. F} \quad \text{ou} \quad \text{Log. } p. = a - b\alpha^t.$$

La différentiation de cette équation nous donne, en représentant par m le module des logarithmes ordinaires, c'est-à-dire le nombre constant par lequel il faut multiplier les logarithmes hyperboliques pour obtenir les logarithmes ordinaires :

$$m \frac{dp}{p} = -b \, \text{L.}\alpha \times \alpha^t dt.$$

$\text{L.}\alpha$ désignant le logarithme hyperbolique de α, qui est par conséquent égal au logarithme ordinaire de α divisé par le module m, de sorte que l'équation précédente est ramenée à celle-ci :

$$m \frac{dp}{p} = -b \frac{\text{Log. } \alpha}{m} \alpha^t dt,$$

d'où

$$\frac{dp}{dt} = -p \times \frac{b \text{ Log. } \alpha}{m^2} \alpha^t.$$

Effectuant le calcul par logarithmes, nous remarquons que α étant une fraction, Log. α est négatif, ce qui rend le second membre de l'équation positif, comme cela doit être. L'équation étant écrite sous la forme :

$$\frac{dp}{dt} = p \times \frac{b}{m^2} \times -\text{Log. } \alpha \times \alpha^t,$$

nous avons :

$$\text{Log. } p = \text{Log. } 760 \ldots\ldots\ldots\ldots = 2{,}8808136$$
$$\text{Log. } b \text{ (tableau du § XXIII)} \ldots\ldots\ldots = 0{,}6821547$$
$$\text{Log. } \alpha^t = t \times \text{Log. } \alpha = 100 \times \bar{1}.9972311 \ldots = \bar{1}.7231100$$
$$\text{Log. } (-\text{Log. } \alpha) = \text{Log. } (1 - 0{,}9972311)$$
$$= \text{Log. } 0{,}0027689 \ldots\ldots\ldots\ldots = \bar{3}.4423073$$
$$\text{Somme} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 0{,}7283856$$
$$\text{Log. } m^2 = 2 \text{ Log. } m = 2 \times \text{Log. } 0{,}4342944819$$
$$= 2 \times \bar{1}.6377843 \ldots\ldots\ldots\ldots = \bar{1}.2755686$$
$$\text{Différence} = \text{Log. } \frac{dp}{dt} \ldots\ldots\ldots\ldots = 1{,}4528170$$

Sans chercher le nombre auquel correspond ce dernier logarithme, nous avons tous les éléments nécessaires pour calculer le logarithme de la valeur de $V - v_0$ donnée par l'équation (I), et qui est

$$V - v_0 = \frac{Q}{A\,(a+t)\,\frac{dp}{dt}}.$$

Mais il faut faire attention que, le kilogramme étant pris pour unité de poids et le mètre cube pour unité de volume, la pression p doit être exprimée en kilogrammes par mètre carré de surface. Or, dans l'équation $\text{Log. } p = a - b\alpha^t$ dont nous nous sommes servi pour calculer la dérivée $\frac{dp}{dt}$, la pression p est exprimée en millimètres de mercure. Si elle eût été exprimée en kilogrammes par mètre carré, les abscisses restant les mêmes, les ordonnées de la courbe auraient été augmentées dans le rapport de 760 à 10,333, ce qui aurait augmenté dans le même rapport les tangentes des inclinaisons des éléments de la courbe sur l'axe des abscisses et par conséquent les dérivées $\frac{dp}{dt}$, d'où il suit que nous devons, pour tirer de l'équation

$$V - v_0 = \frac{Q}{A\,(a+t)\,\frac{dp}{dt}}$$

la valeur de $V - v_0$ en mètres cubes, employer une valeur de $\frac{dp}{dt}$ qui soit à celle que le calcul vient de nous fournir dans le rapport de 10,333 à 760, ou bien remplacer dans le calcul qui nous reste à faire la valeur trouvée de Log. $\frac{dp}{dt}$ par cette même valeur augmentée de la différence Log. 10333 — Log. 760.

Log. 10333.	. . . . . . =	4,0142264
Log. 760.	. . . . =	2,8808136
Différence.	. . . . =	1,1334128

Ajoutant cette différence.	1,1334128
à la valeur calculée de Log. $\frac{dp}{dt}$.	1,4528170
il vient pour la valeur de Log. $\frac{dp}{dt}$ à introduire dans les calculs qui restent à faire.	2,5862298

Cela posé, nous avons :

Log. A = Log. $\frac{1}{424}$ = ...	$\bar{3}$.3726341
Log. $(a + t)$ = Log. 373 = ...	2,5717088
Log. $\frac{dp}{dt}$, p étant exprimé en kilogr. par mètre carré.	2,5862298
Somme.	2,5305727
Log. Q = Log. 536,5 = ...	2,7295697

donc,

Log. $(V - v_0)$ = 2,7295697 — 2,5305727 = . 0,1989970

d'où, $V - v_0 = 1^{\text{m. cube}},581$.

Le volume v_0 d'un kilogramme d'eau à 100° dépasse peu 1/1000 de mètre cube. Il est donc négligeable par rapport au volume V, et nous pouvons prendre pour le volume V du kilogramme de vapeur d'eau à l'état de saturation, à la température de 100° $1^{\text{m. cube}},581$ ou $1^{\text{m}},582$. Le poids spécifique de la vapeur d'eau à 100° serait donc $\frac{1}{1,582} = 0^{\text{k}},65$.

Le poids spécifique de la vapeur d'eau, calculé d'après sa com-

position chimique, serait à celui de l'air atmosphérique dans le rapport de 0,6225 à 1.

En prenant, pour le poids spécifique de l'air sec à 0° et sous la pression de 760 millimètres de mercure, le nombre 1k,299 qui résulte des expériences de MM. Biot et Arago, confirmées par celles de M. Regnault, et supposant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac applicables à la vapeur d'eau, on trouve, pour son poids spécifique à 100 et sous la pression de 760 millimètres de mercure, 0,59, nombre inférieur à celui que nous avons déduit des principes de la théorie mécanique de la chaleur et des formules empiriques données par M. Regnault comme représentant ses expériences avec une exactitude suffisante.

XXVI. Au lieu de tirer la valeur de $\frac{dp}{dt}$ de la formule Log. $p = a - b\alpha^t$ ou de toute autre formule empirique, on peut la déduire approximativement soit de la courbe des pressions par un tracé graphique, soit du tableau des valeurs numériques de p correspondantes aux diverses températures. C'est ainsi qu'ont opéré Clausius et Zeuner. Ils se sont servis des tables des forces élastiques p de la vapeur d'eau à l'état de saturation, données par M. Regnault dans le premier volume de la *Relation des expériences*, etc. (p. 624 à 626). Pour avoir la valeur numérique de $\frac{dp}{dt}$ correspondante à une valeur donnée de t, ils prennent les trois valeurs de p correspondantes à $t - 1°$, $t°$ et $t + 1°$; soient p', p'', p''' ces valeurs respectives : $p'' - p'$ serait la tangente de l'angle que formerait avec l'axe des abscisses la corde qui joindrait sur la courbe des pressions les deux points dont les abscisses sont $t - 1$ et t; $p''' - p''$ serait l'inclinaison de la tangente de l'angle que formerait avec l'axe des abscisses la corde qui joindrait sur la même courbe les points ayant pour ordonnées p'' et p''' et pour abscisses t et $t + 1$. La tangente à la courbe, au point dont les coordonnées sont t et p'', est évidemment comprise dans l'angle externe à la courbe formé par ces deux cordes et son inclinaison sur l'axe des abscisses, dont la tangente trigonométrique serait la valeur cherchée de $\frac{dp}{dt}$, est comprise par conséquent entre les

tangentes des inclinaisons des deux cordes consécutives sur le même axe. Zeuner admet donc pour la valeur de $\frac{dp}{dt}$ la moyenne arithmétique entre $p'' - p'$ et $p''' - p''$.

Ainsi, par exemple, pour calculer la valeur approximative de $\frac{dp}{dt}$ correspondante à 80°, il prend la valeur de p correspondante

		Différences.
à 79°.	340^{millim},488	
		14,155
à 80°.	354 ,643	
		14,644
à 81°.	369 ,287	
Moyenne des différences égale à la valeur de $\frac{dp}{dt}$ pour 80°.		14,399

Ici l'unité de pression est le millimètre de mercure. Si l'on voulait avoir la valeur de $\frac{dp}{dt}$, les pressions étant exprimées en kilogrammes sur un mètre carré superficiel, il faudrait multiplier le nombre précédent 14,399 par le rapport $\frac{10333}{760}$. Mais on peut se dispenser de faire cette transformation pour obtenir les valeurs numériques dont on fait le plus habituellement usage dans les calculs relatifs aux machines à vapeur, et dont nous reproduisons ci-après le tableau dressé et récemment publié par le professeur Zeuner. En effet, de l'équation (I) on tire, en multipliant les deux membres par p,

$$p \times Q = A\,(a+t)\,\frac{dp}{dt}\,p\,(V - v_0),$$

d'où

$$Ap\,(V - v_0) = \frac{pQ}{(a+t)\,\frac{dp}{dt}}.$$

Le premier membre de cette dernière équation est l'équivalent calorifique du travail mécanique externe $p\,(V - v_0)$ développé par la transformation en vapeur, sous la pression constante p et à la température t, d'un kilogramme d'eau qui occupait le volume v_0 à l'état liquide, sous la même pression et à la même température.

Ayant, à l'occasion de certaines recherches, réuni dans un

même tableau les valeurs de $Ap(V - v_0)$ calculées de 5° en 5°, au moyen de l'équation précédente et les valeurs correspondantes des logarithmes Népériens de $a + t$, il s'aperçut que les différences de ces dernières valeurs étaient un multiple exact des différences de $Ap(V - v_0)$. Il en conclut qu'il existait entre ces deux quantités une relation générale exprimée par la formule :

$$Ap(V - v_0) = B\,L.\,\frac{a + t}{n},$$

dans laquelle $L.\,\frac{a + t}{n}$ désigne le logarithme Népérien de $\frac{a + t}{n}$, et B et n sont des constantes que l'on déterminera par la comparaison de deux groupes de valeurs corrélatives de $Ap(V - v_0)$ et de $a + t$; on trouve ainsi : $B = 30{,}456$ et $n = 100$. Il existerait donc entre l'équivalent calorifique $Ap(V - v_0)$ du travail moteur développé par la transformation d'un kilogramme d'eau liquide en un poids égal de vapeur à l'état de saturation, et la température absolue $273 + t$ à laquelle cette transformation est opérée, l'équation empirique

$$Ap(V - v_0) = 30{,}456\ L.\,\frac{273 + t}{100}.$$

Les valeurs de $Ap(V - v_0)$ calculées au moyen de la formule précédente et celles que l'on tire de l'équation :

$$Ap(V - v_0) = \frac{pQ}{(273 + t)\,\frac{dp}{dt}}, \qquad (m)$$

en y remplaçant Q par la chaleur de vaporisation de l'eau, donnée par les expériences de M. Regnault ou les formules qu'il en a déduites, et $\frac{dp}{dt}$ par sa valeur approchée tirée du tableau des valeurs correspondantes de p et de t par la méthode indiquée plus haut, sont, en effet, assez petites pour qu'on puisse employer indifféremment les unes à la place des autres, ainsi que le montre leur rapprochement dans un tableau dressé par Zeuner et traduit par M. Hirn dans son *Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur*. L'exemple suivant fera voir en même temps le moyen d'employer soit la formule de Zeuner, soit l'équation (m) pour le calcul de $Ap(V - v_0)$.

Pour la vapeur d'eau à 100° l'on a. . . . . . $p = 760$ millim.
La chaleur d'évap. Q, d'après M. Regnault. . $Q = 536{,}5$ calories.

$$a + t = 273 + 100 \qquad a + t = 373.$$

Pour obtenir $\frac{dp}{dt}$, on prend dans la table des forces élastiques de M. Regnault :

		Différences.	Moyenne.
Valeur de p à 99°. .	733 millim.,305. .		
		26,695	
à 100°. .	760 , . .		$27{,}1425 = \frac{dp}{dt}$.
		27,590	
à 101°. .	787 ,590. .		

L'équation $Ap\,(V - v_0) = \dfrac{pQ}{(a+t)\,\frac{dp}{dt}}$ donne, en conséquence,

$$Ap\,(V - v_0) = \frac{760 \times 536{,}5}{373 \times 27{,}1425}.$$

Tableau du calcul.

Log. 760	= 2,8808136	Log. 373	= 2,5717088
Log. 536,5	= 2,7295697	Log. 27,1425	= 1,4336498
Somme. . . .	5,6103833	Somme.	4,0053586
Report. . . .	4.0053586		
Log. $Ap\,(V - v_0)$	= 1,6050247	$Ap\,(V - v_0)$	= 40,274.

La formule empirique $Ap\,(V - v_0) = 30{,}456$ L. $\frac{373}{100}$ donne :

Tableau du calcul.

L. 373 = 5,9215784	Log. 30,456	= 1,4836729
L. 100 = 4,6051702	Log. 1,3164082	= 0,1193879
L. $\frac{373}{100}$ = 1,3164082	Log. $Ap\,(V - v_0)$	= 1,6030608

$$Ap\,(V - v_0) = 40{,}158.$$

La différence des deux valeurs est seulement de 0,116 inférieure à $\frac{3}{1000}$ de la valeur fournie par l'équation.

Voici le tableau calculé par M. Zeuner des valeurs relatives à la vapeur d'eau à l'état de saturation, qui entrent dans les applications les plus importantes de la théorie mécanique de la chaleur.

Les températures t de la colonne 4 correspondantes aux pressions p sont connues par les expériences de M. Regnault et empruntées à la table donnée dans son ouvrage, ou déduites de cette table par interpolation.

Les valeurs de Ap $(V - v_0)$ ou Apu, en remplaçant $V - v_0$ par u, de la colonne 5, sont calculées par la formule empirique $Apu = 30{,}456\ \mathrm{L}. \frac{273 + t}{100}$ et diffèrent fort peu de celles que l'on tirerait de l'équation $Ap\,(V - v_0) = \frac{pQ}{(a+t)\frac{dp}{dt}}$. Ce sont les équivalents calorifiques des quantités de travail mécanique externe développées par la transformation d'un kilogramme d'eau en vapeur. Pour avoir ces quantités de travail, il suffit donc de multiplier les valeurs de Apu inscrites dans la colonne 5 par le nombre 424, équivalent mécanique de l'unité de chaleur. Le volume v_0 de l'eau liquide, à une température quelconque t, peut être considéré comme égal à 1/1000 de mètre cube, sans erreur appréciable, en raison de la faible dilatation de l'eau.

Chacun des nombres inscrits dans la colonne 6 devrait être obtenu en retranchant le nombre correspondant inscrit dans la colonne précédente de $606{,}5 + 0{,}305\,t$, qui exprime, d'après les expériences de M. Regnault, la quantité de chaleur totale nécessaire pour échauffer un kilogramme d'eau de 0° à $t°$ et le transformer en vapeur saturant l'espace, à la même température t et sous la pression p correspondante à laquelle l'eau liquide ainsi que sa vapeur ont été soumises pendant toute la durée de l'échauffement et de la vaporisation.

Chacun des nombres de la colonne 7 serait ensuite obtenu en retranchant du nombre inscrit dans la colonne 6, sur la même ligne, $t + 0{,}00002t^2 + 0{,}0000003\,t^3$, qui exprime, d'après M. Regnault, la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de l'eau liquide de 0° à $t°$, en la maintenant toujours sous la pression p. Toutefois, pour opérer en toute rigueur, il faudrait préalablement diminuer la quantité de chaleur nécessaire pour l'échauffement de l'eau de la chaleur équivalente au travail externe développé par la dilatation de l'eau, pendant qu'elle

est échauffée de 0 à t° et qui serait $Ap\,(v'-v_0)$, en appelant v^0 le volume du kilogramme d'eau à 0° et v' le même volume à 100°. Mais, en raison de la faible dilatation de l'eau liquide, $v'-v_0$, ainsi que le produit $Ap\,(v'-v_0)$, est une quantité négligeable dans tous les cas. M. Zeuner a remarqué que les excès de la chaleur interne de la vapeur à l'état de saturation au-dessus de l'eau liquide à 0° ou à t°, calculés ainsi qu'il vient d'être dit et qu'il désigne respectivement par J et par ρ, sont représentés avec une très-grande approximation par les deux formules empiriques très-simples

$$J = 573{,}34 + 0{,}2342t,$$
$$\rho = 575{,}03 - 0{,}7882t.$$

Ce sont les valeurs calculées par ces dernières formules qui sont inscrites dans les deux colonnes 6 et 7.

Je prends comme exemple $t = 100^\circ$, $p = 760^{mm}$ de mercure ou 1 atmosphère, la table de Zeuner donne pour Apu la valeur 40,092.

Retranchant ce nombre de $606{,}5 + 0{,}305 \times 100 = 637$, on a 596,908 au lieu du nombre 596,76 inscrit dans la colonne 6.

Retranchant du nombre 596,908 le nombre $t + 0{,}00002t^2 + 0{,}0000003t^3$ qui, pour $t = 100^\circ$, est égal à 100,5, on a 496,408 au lieu de 496,21 inscrit dans la colonne 7.

Les valeurs de $u = V - v_0$ de la colonne 8 s'obtiennent en divisant les valeurs de Apu, colonne 5, par $\frac{1}{424}p$, la valeur de p étant prise dans la colonne 3.

Les valeurs $\frac{\rho}{u}$ de la colonne 9 expriment les rapports de la chaleur interne constitutive d'un kilogramme de vapeur au volume de la même vapeur que fournit un kilogramme d'eau, en négligeant toutefois v_0 par rapport à V, ce qui est permis. Ce rapport $\frac{\rho}{u}$, qui intervient fréquemment dans les calculs, n'est autre chose que la chaleur interne constitutive de l'unité de volume de vapeur. En effet, u étant le volume d'un kilogramme de vapeur, un volume de vapeur égal à l'unité pèsera $\frac{1}{u}$ kilogramme, et

$\rho \times \frac{1}{u} = \frac{\rho}{u}$ sera par conséquent la chaleur interne constitutive de cette unité de volume.

La colonne 10 donne les volumes occupés par un kilogramme de vapeur en mètres cubes, en supposant que le volume v_0 du kilogramme d'eau liquide reste égal à $0^{m.cub.},001$, quelle que soit la température, c'est-à-dire en négligeant la dilatation de l'eau liquide de $0°$ à $t°$.

Le poids spécifique ou poids du mètre cube de vapeur, colonne 11, s'obtient en divisant l'unité par la valeur de V prise dans la colonne précédente.

Cette table est certainement plus exacte que celle des densités de la vapeur d'eau à saturation calculées d'après la composition chimique de la vapeur d'eau, en supposant qu'elle suive les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, dont on fait habituellement usage. Elle l'est surtout beaucoup plus que ne le sont les tables dressées en appliquant la loi dite de Southern, qui suppose les densités de la vapeur d'eau à saturation croissantes simplement en raison des densités, sans avoir égard aux températures.

XXVII (*). Considérons un kilogramme d'eau partiellement transformée en vapeur contenue dans un vase, tout l'ensemble étant à la température t. La vapeur étant à l'état de saturation, nous connaîtrons sa force élastique p. Soit m le poids de la vapeur, $1-m$ sera le poids de l'eau liquide. Proposons-nous de déterminer l'excès de la chaleur interne de cet ensemble, par rapport à la chaleur interne d'un kilogramme d'eau à 0°. c désignant la chaleur spécifique de l'eau liquide qui s'échauffe en se dilatant sous la pression constante p, $\int_0^t c dt$ sera l'expression de la chaleur nécessaire pour élever, dans ces circonstances, la température d'un kilogramme d'eau de $0°$ à $t°$. De cette chaleur, une partie est convertie en travail externe et disparaît; elle est égale à $Ap(v'-v_0)$, en appelant v_0 et v' les volumes d'un kilogramme d'eau sous la

(*) L'analyse des § § XXVII et XXVIII est empruntée à M. Zeuner.

pression p, aux températures respectives de 0° et t°. L'excès de chaleur interne de l'eau à t° sur l'eau à 0° est donc seulement

égal à $\int_0^t cdt - Ap(v' - v_0)$; $1-m$ étant le poids de l'eau contenue par hypothèse dans le vase, la chaleur interne acquise par cette eau en passant de 0° à t° est donc :

$$\left[\int_0^t cdt - Ap(v' - v_0)\right](1-m). \qquad (a)$$

Le poids de vapeur m a d'abord été, comme le reste de l'eau, échauffé de 0° à t° sous la pression p, puis vaporisé à la température t et sous la même pression p. L'accroissement de chaleur interne acquis par l'échauffement de l'eau liquide de 0° à t° est, d'après ce qui vient d'être dit, égal à

$$m\left[\int_0^t cdt - Ap(v' - v_0)\right].$$

La chaleur r de vaporisation d'un kilogramme d'eau, c'est-à-dire la chaleur nécessaire pour transformer en vapeur saturant l'espace à la température t et sous la pression correspondante p un kilogramme d'eau qui est déjà à la température t et sous la même pression, est composée de deux parties : l'une, équivalente au travail externe développé par la vapeur pendant qu'elle est engendrée sous la pression constante p, est égale à $Ap(V - v')$; l'autre, égale à la différence $r - Ap(V - v')$, représente seule la chaleur interne constitutive de la vapeur. L'accroissement de chaleur interne nécessité par la vaporisation du poids m d'eau est donc :

$$m\left[r - Ap(V - v')\right],$$

qui s'ajoute à l'accroissement de chaleur interne dû à l'échauffement de l'eau liquide. L'accroissement de chaleur interne du poids

de vapeur m, à partir du même poids d'eau à 0°, est donc égal à

$$m\left[\int_0^t cdt - Ap\,(v'-v_0) + r - Ap\,(V-v')\right]$$

$$= m\left[\int_0^t cdt + r - Ap\,(V-v_0)\right]. \qquad (b)$$

Ajoutant (*a*) et (*b*) il vient pour l'excès de chaleur interne de l'ensemble de l'eau liquide et de la vapeur, en partant de l'eau à 0° et sous la pression p,

$$(1-m)\left[\int_0^t cdt - Ap\,(v'-v_0)\right] + m\left[\int_0^t cdt + r - Ap\,(V-v_0)\right]$$

$$= \int_0^t cdt - Ap\,(v'-v_0) + mr - mAp\,(V-v');$$

$v'-v_0$ est l'accroissement du volume d'un kilogramme d'eau liquide en passant de 0° à t°, accroissement assez petit pour que l'équivalent calorifique $Ap\,(v'-v_0)$ du travail auquel il donne lieu soit négligeable par rapport au terme $\int_0^t cdt$ et aux autres termes de l'expression précédente. En le supprimant, supposant par conséquent $v'=v_0$, et désignant par Υ l'accroissement de chaleur interne de l'eau et de la vapeur à partir de l'eau à 0°, nous pouvons poser :

$$\Upsilon = \int_0^t cdt + m\,[r - Ap\,(V-v_0)].$$

Les valeurs de $r - Ap\,(V-v_0)$ ou $r - Apu$ sont données dans la colonne 7 de la table de M. Zeuner et désignées par ρ, ce qui permet d'écrire l'équation précédente sous la forme

$$\Upsilon = \int_0^t cdt + mr - mApu, \quad \text{ou encore} \quad \Upsilon = \int_0^t cdt + m\rho, \ (m)$$

et de calculer la chaleur interne Υ de l'ensemble d'eau et de la vapeur, en partant de la valeur de c connue par les expériences de M. Regnault et des nombres calculés d'avance dans la table.

La quantité totale de chaleur Q nécessaire pour transformer un kilogramme d'eau à 0° en vapeur saturant l'espace qu'elle occupe à la température t et en eau échauffée à la même température, les poids de vapeur et d'eau restant liquide étant entre eux respectivement m et $1 - m$, sera d'ailleurs

$$Q = \Upsilon + mAp\,(V - v_0) = \Upsilon + mApu,$$

sous la réserve expresse que l'échauffement et la vaporisation auront eu lieu sous la pression constante p.

XXVIII. Concevons maintenant que la quantité pondérale de vapeur et de liquide restant toujours égale à 1 kilogramme, le poids de vapeur m augmente de dm, tandis que la température subira une variation infiniment petite dt; la pression p deviendra $p + \frac{dp}{dt}dt$, la vapeur étant toujours à l'état de saturation, puisqu'elle est en contact avec le liquide; la chaleur interne variera de $d\Upsilon$ et la différentiation de l'équation (m) donne :

$$d\Upsilon = cdt + d\,(m\rho) = cdt + d\,(mr) - d\,(mApu). \quad (M)$$

Or $d(mApu) = Apd\,(mu) + Amudp$; p étant une fonction de t seul, nous remplacerons dp par $\frac{dp}{dt}dt$ et $mAudp$ par $mAu\frac{dp}{dt}\ dt$. L'équation différentielle devient donc :

$$d\Upsilon = cdt + d\,(mr) - mAu\frac{dp}{dt}dt - Apd\,(mu).$$

Or il a été établi, § XXV, que l'on a, entre la chaleur de vaporisation r et le travail externe Apu ou $Ap(V - v_0)$, la relation

$$r = A\,(a+t)\,\frac{dp}{dt}\,(V - v_0) = A\,(a+t)\,\frac{dp}{dt}\,u\,(^*),$$

d'où l'on tire :

$$Au\,\frac{dp}{dt} = \frac{r}{a+t}\,.$$

Substituant dans la valeur précédente de $d\Upsilon$, celle-ci devient :

$$d\Upsilon = cdt + d\,(mr) - \frac{mr}{a+t}\,dt - Apd\,(mu)\,,$$

et en faisant passer le dernier terme du second membre dans le premier :

$$d\Upsilon + Apd\,(mu) = cdt + d\,(mr) - \frac{mr}{a+t}\,dt\,;$$

Mais $pd\,(mu)$ n'est autre chose que le travail externe développé par l'action de la vapeur, dans le changement d'état infiniment petit qui a augmenté de dm le poids de la vapeur existante, en diminuant de la même quantité le poids du liquide.

En effet, $d\,(mu)$ est l'accroissement du volume occupé par la vapeur dans l'ensemble, et cet accroissement ne diffère pas sensiblement de celui du volume total, puisque nous pouvons négliger la dilatation du liquide et le volume du liquide vaporisé par rapport au volume de la vapeur formée. Il suit de là que $d\Upsilon + Apd(mu)$ est la quantité de chaleur qu'a dû recevoir l'ensemble de l'eau et de la vapeur, pour rendre possible le changement d'état infiniment petit que nous considérons. Q désignant cette quantité totale de chaleur reçue, on aura donc :

$$dQ = cdt + d\,(mr) - \frac{mr}{a+t}\,dt. \qquad \text{(N)}$$

Les équations (M) et (N) ont une grande importance dans la théorie des vapeurs, la première fait connaître la variation de la

(*) C'est l'équation (I) du § XXV, où la lettre Q est remplacée par r qui a la même signification, et $V - v_0$ par u.

chaleur interne, la seconde la variation de la chaleur fournie du dehors. Elle a été donnée pour la première fois, sous cette forme, par Clausius.

L'expression de la chaleur convertie en travail est, comme nous l'avons vu, $dQ - d\Upsilon = Apd(mu)$.

XXIX. L'équation (N) conduit à un résultat très-remarquable, que M. Hirn a vérifié par l'expérience.

Si l'on suppose que le volume occupé par la vapeur et le liquide subisse une variation infiniment petite, sans qu'il y ait afflux ni émission de chaleur, de telle sorte que l'on ait $dQ = 0$, l'équation (N) donne :

$$cdt + d(mr) - \frac{mrdt}{a + t} = 0,$$

et en divisant ses deux membres par $a + t$,

$$\frac{cdt}{a + t} + \frac{d(mr)}{a + t} - \frac{mrdt}{(a + t)^2} = 0.$$

Sous cette forme, l'intégration se fait immédiatement; car les deux derniers termes du premier membre $\frac{d(mr)}{a + t} - \frac{mrdt}{(a+t)^2}$ sont la différentielle exacte de $\frac{mr}{a + t}$.

L'intégration entre les limites de température t_1 et t_2 donne donc, en désignant par m_1 et m_2 les quantités pondérales de vapeur et par r_1, r_2 les chaleurs de vaporisation respectivement correspondantes à ces températures :

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{c}{a + t}\, dt = \frac{m_1 r_1}{a + t_1} - \frac{m_2 r_2}{a + t_2}.$$

Admettons que la totalité du liquide fût transformée en vapeur saturant l'espace à la température initiale t_1, on aura alors $m_1 = 1$, et l'équation précédente donne :

$$m_2 \times \frac{r_2}{a+t_2} = \frac{r_1}{a+t_1} - \int_{t_1}^{t_2} \frac{cdt}{a+t}.$$

Retranchant des deux membres de celle-ci $\frac{r_2}{a+t_2}$, et observant que

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{cdt}{a+t} = \int_0^{t_2} \frac{cdt}{a+t} - \int_0^{t_1} \frac{cdt}{a+t}, \text{ il vient :}$$

$$(m_2 - 1)\frac{r_2}{a+t_2} = \frac{r_1}{a+t_1} + \int_0^{t_1} \frac{cdt}{a+t} - \left(\frac{r_2}{a+t_2} + \int_0^{t_2} \frac{cdt}{a+t}\right). \quad (a)$$

$\frac{r}{a+t}$ étant toujours un nombre positif, on voit que cette équation donnera pour $m_2 - 1$ une valeur positive ou négative, suivant que son second membre sera lui-même positif ou négatif. Or une valeur positive de $m_2 - 1$ ou $m_2 > 1$ indique évidemment qu'il tend à se former de nouvelle vapeur pour s'ajouter à celle qui existe, et qu'il s'en formerait en effet, s'il restait encore du liquide en présence de la vapeur. Comme nous admettons que la totalité du liquide est vaporisée à la température t_1, il s'ensuit qu'à la température t_2 la vapeur existante ne sature plus l'espace, qu'elle est par conséquent surchauffée. Une valeur de $m_2 - 1$ négative ou $m_2 < 1$ indique, au contraire, qu'une partie de la vapeur se précipite. Une valeur nulle de $m_2 - 1$ indiquerait que la vapeur qui était à l'état de saturation à la température t_1 est encore à l'état de saturation à la température t_2.

Il est évident qu'un accroissement du volume primitif de la vapeur sera toujours accompagné d'un abaissement de température, et qu'une diminution de volume sera, au contraire, accompagnée d'une élévation de température, puisqu'il n'y a ni afflux

de chaleur du dehors ni émission à l'extérieur, et que la vapeur exerce toujours sur la paroi du vase qui la renferme, soit que sa capacité aille en augmentant ou en diminuant, une pression égale à sa propre force élastique. Donc, si l'espace occupé par la vapeur est allé en augmentant, t_2 est $< t_1$; le contraire a lieu, et t_2 est $> t_1$, s'il y a eu diminution de l'espace occupé par la vapeur.

En conséquence, si la fonction $\frac{r}{a+t} + \int_0^t \frac{cdt}{a+t}$ croît en même temps que la température t, le second membre de l'équation (a) sera positif quand le volume augmentera, négatif quand il diminuera. m_2 sera > 1 et la vapeur sera par conséquent suréchauffée dans le premier cas, c'est-à-dire par l'expansion de son volume; m_2 sera < 1 et il y aura précipitation de vapeur dans le second cas, c'est-à-dire par la réduction de son volume. Les effets précisément contraires se produiront, c'est-à-dire que l'expansion sera accompagnée d'une précipitation de vapeur et la réduction de volume du suréchauffement de la vapeur, lorsque la fonction $\frac{r}{a+t} + \int_0^t \frac{cdt}{a+t}$ croîtra pour une diminution et diminuera pour un accroissement de la température.

Posons $z = \frac{r}{a+t} + \int_0^t \frac{cdt}{a+t}$: la dérivée $\frac{dz}{dt}$ est positive ou négative, suivant que les variations de la fonction z sont dans le même sens que celles de la variable t ou en sens inverse.

L'expansion d'une vapeur à l'état de saturation, sans addition ni soustraction de chaleur, sera donc accompagnée d'une liquéfaction partielle et la vapeur sera suréchauffée par la compression, si $\frac{dz}{dt}$ est négatif. Au contraire, la compression de la vapeur donnera lieu à une liquéfaction partielle et l'expansion au suréchauffement, si $\frac{dz}{dt}$ est positif.

Voyons ce qui doit arriver aux substances diverses dont les ex-

périences de M. Regnault nous ont fait connaître la chaleur de vaporisation r et la chaleur spécifique c à l'état liquide. Pour toutes ces substances, M. Regnault a déterminé et exprimé par une formule empirique ce qu'il appelle la chaleur totale d'évaporation, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour transformer l'unité de poids de la substance liquide à 0° en vapeur saturant l'espace à la température t et sous la pression correspondante p, qui s'exerce sur le liquide pendant toute la durée de l'échauffement et de la transformation en vapeur. Cette chaleur totale qu'il désigne par λ est une fonction de t. D'un autre côté, il a déterminé et exprimé aussi par une formule empirique la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température du liquide de 0° à $t°$, tandis que ce liquide est soumis à la pression p. Cette quantité de chaleur n'est autre chose que l'intégrale $\int_0^t cdt$. La désignant par q, l'on a $q = \int_0^t cdt$, et $\frac{dq}{dt} = c$. La chaleur de vaporisation r s'obtient en retranchant q de λ. $r = \lambda - q$. Substituant cette valeur de r dans l'expression de la fonction z, on a :

$$z = \frac{\lambda - q}{a + t} + \int_0^t \frac{cdt}{a + t},$$

et en prenant la dérivée :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{a + t}\left(\frac{d\lambda - dq}{dt}\right) - \frac{1}{(a + t)^2}(\lambda - q) + \frac{c}{a + t}.$$

En mettant $\frac{1}{(a + t)^2}$ en facteur commun aux termes du second membre, il vient :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{(a + t)^2}\left[(a + t)\left(\frac{d\lambda}{dt} - \frac{dq}{dt}\right) - \lambda + q + c\,(a + t)\right].$$

En ayant égard à ce que $c = \frac{dq}{dt}$, l'équation précédente se réduit,

par la suppression des deux termes qui se détruisent dans le second membre, à :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{(a+t)^2}\left[(a+t)\frac{d\lambda}{dt} - \lambda + q\right].$$

Le signe de $\frac{dz}{dt}$ est le même que celui du facteur entre parenthèses du second membre. La précipitation partielle ou le suréchauffement de la vapeur par expansion ou réduction du volume et *vice versâ* dépend donc uniquement du signe de la fonction $(a+t)\frac{d\lambda}{dt} - \lambda + q$, qu'on peut aisément obtenir en partant des formules empiriques de M. Regnault.

Pour l'eau, on a, d'après ce savant :

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305t, \quad \text{d'où} \quad \frac{d\lambda}{dt} = 0{,}305$$

$$q = t + 0{,}00002t^2 + 0{,}0000003t^3; \text{ d'ailleurs } a + t = 273 + t,$$

donc :

$$(a+t)\frac{d\lambda}{dt} - \lambda + q = -523{,}235 + t + 0{,}00002t^2 + 0{,}0000003t^3.$$

Cette valeur étant négative pour toutes les valeurs de t comprises entre 0° et 200° ou 230° auxquelles s'appliquent les formules empiriques de M. Regnault, il s'ensuit qu'entre ces limites la vapeur d'eau à l'état de saturation est partiellement liquéfiée par la dilatation et suréchauffée par la réduction de volume opérée sans addition ni soustraction de chaleur. Cette conséquence des principes de la théorie mécanique de la chaleur et des propriétés de l'eau et de sa vapeur a été tirée depuis longtemps par Clausius, lorsque l'opinion contraire était généralement répandue. M. Hirn a montré, depuis, qu'elle est confirmée par l'expérience directe.

Pour le sulfure de carbone, M. Regnault donne (§ XXIV)

$$\lambda = 90 + 0{,}14601t - 0{,}0004123t^2, \text{ d'où } \frac{d\lambda}{dt} = 0{,}14601 - 0{,}0008246t$$
$$q = 0{,}23523t + 0{,}0000815151t^2,$$

de là :

$$(a+t)\frac{d\lambda}{dt} - \lambda + q = -50{,}189 + 0{,}0101t - 0{,}000331t^2,$$

nombre négatif pour toutes les valeurs de t. La vapeur de sulfure de carbone doit donc se comporter comme la vapeur d'eau.

Pour l'alcool, M. Regnault ne donne pas de formule qui exprime la valeur de λ, mais seulement un tableau des valeurs de λ correspondantes aux diverses températures. On a d'ailleurs, d'après lui :

$$q = 0{,}54754t + 0{,}0011218t^2 + 0{,}000002206t^3, \qquad (m)$$

ce qui permet de calculer les valeurs numériques de $\frac{r}{a+t} = \frac{\lambda - q}{a+t}$, correspondantes aux diverses températures.

On a d'ailleurs $\int_0^t \frac{c\,dt}{a+t} = \int_0^t \frac{dq}{a+t}$. La valeur de dq étant tirée de l'équation (m) et portée sous le signe $\int$, l'intégration s'effectue sans difficulté et l'on a, par conséquent, une formule qui donne $\int_0^t \frac{c\,dt}{a+t}$ en fonction de t, d'où l'on peut tirer les valeurs numériques correspondantes à celles de $\frac{\lambda - q}{a+t} = \frac{r}{a+t}$. Ces calculs font voir qu'entre les limites des expériences $\frac{r}{a+t} + \int_0^t \frac{c\,dt}{a+t}$ décroît à mesure que la température augmente. La vapeur d'alcool se comporte donc encore comme la vapeur d'eau.

Pour l'éther vinique on a, d'après M. Regnault :

$$\lambda = 94 + 0{,}45t - 0{,}0005555t^2, \quad \text{d'où} \quad \frac{d\lambda}{dt} = 0{,}45 - 0{,}00111t$$
$$q = 0{,}529t + 0{,}00029587t^2,$$

donc :

$$(a + t)\frac{d\lambda}{dt} - \lambda + q = 28{,}85 + 0{,}22597t - 0{,}00025913t^2.$$

Ce nombre étant positif pour toutes les valeurs de t comprises entre les températures auxquelles les formules empiriques sont applicables, il en résulte que la vapeur d'éther doit se comporter tout autrement que la vapeur d'eau, qu'elle doit être partiellement précipitée par la compression et suréchauffée par la dilatation, sans addition ni soustraction de chaleur.

M. Hirn a publié dans le *Cosmos*, 12e vol., p. 115, un mémoire remarquable, intitulé, *Confirmation expérimentale de la seconde proposition de la théorie mécanique de la chaleur*, dans lequel il rend compte de quelques expériences sur les vapeurs d'eau, de sulfure de carbone et d'éther, dont les résultats sont d'accord avec les déductions théoriques exposées précédemment. Voici le passage du mémoire de M. Hirn.

« Au col d'un flacon résistant en cristal, j'adaptai une pompe
« dont la capacité approchait de celle du flacon et dont le bas
« était muni d'un robinet. Ayant versé de l'éther dans le flacon,
« on le plongeait jusqu'au col dans l'eau à 50° environ ; on ouvrait
« le robinet jusqu'à ce qu'on jugeât que l'air fût complétement
« expulsé, puis on fermait le robinet et l'on plongeait la pompe
« elle-même avec le flacon dans l'eau chaude. A l'instant, le
« piston était poussé jusqu'en haut par la vapeur de l'éther :
« retirant alors rapidement l'appareil de l'eau, on faisait des-
« cendre vivement le piston. Aussitôt, et seulement pendant un
« instant, le flacon se remplissait d'un brouillard très-visible.....

« Ayant substitué du sulfure de carbone à l'éther et répété
« l'expérience rigoureusement dans les mêmes conditions, je

« reconnus que la vapeur du flacon restait parfaitement trans-
« parente au moment de la compression.

« L'expérience précédente est d'ailleurs confirmée par une « autre que j'ai faite aussi. Tandis que la vapeur d'eau tombe « de 152° à 137°, lorsqu'elle se précipite sous forme de jet d'un « réservoir où elle est à 5 atmosphères dans un autre où elle est « à 1 atmosphère, la vapeur d'éther au contraire monte, dans « les mêmes conditions, de 88° à 96°. »

Pour le chloroforme, M. Regnault donne les formules :

$$\lambda = 67 + 0{,}1375t; \quad \text{d'où : } \frac{d\lambda}{dt} = 0{,}1375$$

$$q = 0{,}23235t + 0{,}000050716t^2;$$

donc

$$(a + t)\frac{d\lambda}{dt} - \lambda + q = -29{,}4625 + 0{,}23235t + 0{,}000050716t^2.$$

Il paraîtrait, d'après cela, que la vapeur de chloroforme, de 0° à 125° environ, se comporterait comme la vapeur d'eau, et que de 125° à 160°, limite supérieure des températures auxquelles s'appliquent les formules empiriques, elle se comporterait au contraire comme la vapeur d'éther.

Pour le chlorure de carbone, M. Regnault donne :

$$\lambda = 52 + 0{,}14625t - 0{,}000172t^2, \quad \text{d'où : } \frac{d\lambda}{dt} = 0{,}14625 - 0{,}000344t$$

$$q = 0{,}19797t + 0{,}00009058t^2;$$

donc

$$(a + t)\frac{d\lambda}{dt} - \lambda + q = -12{,}07375 + 0{,}10406t - 0{,}000081t^2.$$

La vapeur de chlorure de carbone serait donc dans le même cas que celle de chloroforme. Elle se comporterait comme la vapeur d'eau depuis 0° jusque vers 140°, et entre 140° et 160° comme la vapeur d'éther, en admettant que les formules empiriques soient applicables jusqu'à 160°.

Enfin, pour l'acétone, M. Regnault donne, entre 0° et 140° :

$$\lambda = 140,5 + 0,3664t - 0,000516t^2, \quad \text{d'où} : \frac{d\lambda}{dt} = 0,3664 - 0,001032t$$

$$q = 0,50643t + 0,0003964 8t^2;$$

donc

$$(a+t)\frac{d\lambda}{dt} - \lambda + q = -40,473 + 0,22469t - 0,0001195t^2.$$

La vapeur d'acétone, entre les limites de températures auxquelles les formules sont applicables, doit donc se comporter comme la vapeur d'eau.

XXX. Revenons à la vapeur d'eau. Qu'un kilogramme d'eau liquide, à la température de 150° et soumis à la pression de $3581^{mm},25$ de mercure ou $48690^k,6$ par mètre carré, qui est celle de la vapeur à saturation et à la température donnée, soit réduit en vapeur sous cette pression et à cette température maintenues invariables; la vapeur occupera un volume que nous pouvons tirer du tableau de M. Zeuner, § XXVI, par une interpolation entre les valeurs correspondantes aux températures 149°,90 et 150°,69, ou calculer directement par l'une des formules :

$$Apu = \frac{pQ}{(a+t)\frac{dp}{dt}} \quad \text{ou} \quad Apu = 30,456 \text{ L. } \frac{a+t}{100},$$

qui donnent des résultats extrêmement peu différents. Remplaçant, dans la dernière formule, a par 273 et t par 150°, nous trouvons :

$$Apu = 30,456 \text{ L. } 4,23 = 30,456 \times 1,44220 = 43,9236;$$

d'où :

$$u = \frac{43,9236}{\frac{1}{424} \times 48690,6} = \frac{424 \times 43,9236}{48690,6} = 0^{m^3},3825,$$

et en négligeant la dilatation de l'eau liquide entre 0 et 150°, nous avons, pour le volume cherché, $0^{m^3},3835$.

Le travail moteur développé par la transformation de l'eau en vapeur, sous la pression constante de $48690^k,6$ par mètre carré, est égal à :

$$0^{m^3},3825 \times 48690,6 = 18624^{k \times m},15.$$

La chaleur ajoutée à l'eau, prise à la température de 150°, pour la vaporiser à cette même température et sous la pression constante de $48690^k,6$ par mètre carré, est :

$$r = 606,5 + 0,305 \times 150 - (150 + 0,00002 \times \overline{150}^2 + 0,0000003 \times \overline{150}^3),$$

d'après les formules de M. Regnault. En effectuant le calcul, on a pour la valeur de r

$$500^{cal},7875.$$

Permettons à la vapeur de se dilater lentement sous une pression graduellement décroissante, sans addition ni soustraction de chaleur, jusqu'à ce que sa température se soit abaissée de 150° à 100°. Pendant la détente, une partie de la vapeur sera condensée et nous aurons à la fin de la vapeur humide, c'est-à-dire un mélange d'eau liquide et de vapeur à 100°, dans des proportions qui sont déterminées par l'équation $cdt + d\,(mr) - \frac{mrdt}{a+t} = 0$ du § XXIX.

En divisant les deux membres par $a + t$, elle devient :

$$\frac{cdt}{a+t} + \frac{d\,(mr)}{a+t} - \frac{mrdt}{(a+t)^2} = 0.$$

Or, $\frac{d\,(mr)}{a+t} - \frac{mrdt}{(a+t)^2}$ n'étant autre chose que la différentielle de $\frac{mr}{a+t}$, l'équation, sous cette dernière forme, s'intègre immédiatement et donne :

$$\int_0^t \frac{cdt}{a+t} + \frac{mr}{a+t} + C = 0.$$

Au commencement de la détente, la vapeur est sèche, la quantité d'eau liquide nulle et, par conséquent, $m = 1$, on a donc :

$$(a) \qquad \int_0^{150} \frac{cdt}{a+t} + \frac{r_1}{a+150} + C = 0,$$

r_1 désignant la valeur de r ou de la chaleur de vaporisation correspondante à 150°. Lorsque la détente est terminée, $t = 100$, et l'on a, en désignant par m le poids de la vapeur restant dans le mélange :

$$(b) \qquad \int_0^{100} \frac{cdt}{a+t} + \frac{mr_2}{a+100} + C = 0,$$

r_2 désignant la valeur de r pour $t = 100°$. Retranchant (b) de (a), la constante C est éliminée, et l'on a pour déterminer m :

$$\int_{100}^{150} \frac{cdt}{a+t} + \frac{r_1}{a+150} - \frac{mr_2}{a+100} = 0,$$

d'où :

$$m = \frac{a+100}{r_2}\left[\int_{100}^{150} \frac{cdt}{a+t} + \frac{r_1}{a+150}\right].$$

c étant égal, d'après M. Regnault (§ XXIV), à $1 + 0{,}00004\ t + 0{,}0000009\ t^2$, l'intégrale indéfinie :

$$\int \frac{cdt}{a+t} = \int \frac{dt}{a+t} + 0{,}00004 \int \frac{tdt}{a+t} + 0{,}0000009 \int \frac{t^2dt}{a+t}$$

$$\int \frac{dt}{a+t} = \text{L.}\ (a+t);$$

$$0{,}00004 \int \frac{tdt}{a+t} = 0{,}00004 \int \left(1 - \frac{a}{a+t}\right) dt = 0{,}00004\ t - 0{,}00004\ a\ \text{L.}\ (a+t);$$

$$0{,}0000009 \int \frac{t^2dt}{a+t} = 0{,}0000009 \int \left(t - a + \frac{a^2}{a+t}\right) dt = 0{,}00000045\ t^2 - 0{,}0000009\ at + 0{,}0000009\ a^2\ \text{L.}\ (a+t);$$

donc, enfin :

$$\int \frac{cdt}{a+t} = \left[\begin{array}{l} (1 - 0{,}00004\ a + 0{,}0000009\ a^2)\ \text{L.}\ (a+t) \\ + (0{,}00004 - 0{,}0000009\ a)\ t \\ + 0{,}00000045\ t^2 \end{array}\right]$$

et en remplaçant a par 273 :

$$\int \frac{cdt}{a+t} = 1{,}0561561\ \text{L.}\ (273 + t) - 0{,}0002057\ t + 0{,}00000045\ t^2,$$

et en prenant l'intégrale entre les limites $t = 100$ et $t = 150$, il vient :

$$\int_{100}^{150} \frac{cdt}{a+t} = 1{,}0561561\ \text{L.} \frac{423}{373} - 0{,}0002057 \times 50 + 0{,}00000045 \times 12500 = 0{,}128194.$$

La chaleur de vaporisation à 150° étant de 500^c,7875, nous avons :

$$\frac{r_1}{a + 150} = \frac{500{,}7875}{423} = 1{,}1839;$$

la chaleur r_2 de vaporisation à 100° est :

$$606,5 + 0,305 \times 100 - (100 + 0,00002 \times \overline{100}^2 + 0,0000003 \times \overline{100}^3) = 536,5$$

$$\frac{a + 100}{r_2} = \frac{373}{536,5} = 0,69525$$

Moyennant la substitution de ces valeurs, on a pour le poids de vapeur qui subsiste à la fin de la détente :

$$m = 0,69525\ (0,128194 + 1,1839) = 0^k,9122;$$

la quantité d'eau mêlée à cette vapeur est donc $1^k - 0^k,9122 = 0^k,0878$.

Pour obtenir le volume d'un kilogramme de vapeur à 100°, et sous la pression correspondante de 10333^k par mètre carré, nous employons la formule :

$$Apu = 30,456\ \text{L.}\ \frac{a + 100}{100} = 30,456\ \text{L.}\ 3,73 = 40,09,$$

d'où :

$$u = \frac{40,09}{\frac{1}{424} \times 10333} = \frac{424 \times 40,09}{10333} = 1^{m3},645,$$

le volume cherché $= u + 0,001 = 1^{m3},646$.

La vapeur humide occupe donc à la fin de la détente, en négligeant le volume occupé par l'eau liquide, un espace égal à :

$1^{m3},646 \times 0,9122 =$ . . . . $1^{m3},5015$

Puisque la détente a eu lieu sans addition ni soustraction de chaleur, nous obtiendrons l'équivalent calorifique du travail mécanique développé dans cette phase de l'évolution, en retranchant de la chaleur interne de la vapeur saturée et sèche à 150° la chaleur interne contenue à la fin de la détente dans le mélange de vapeur et d'eau à 100°.

La chaleur interne d'un kilogr. de vapeur à l'état de saturation et à 150° est exprimée par $606,5 + 0,305 \times 150 - Apu$, et, comme nous avons déjà trouvé que $Apu = 43,9236$, nous avons pour la chaleur cherchée : $606,5 + 0,305 \times 150$

— 43,9236 = ... 608$^{cal.}$,3264

Après la détente terminée, nous avons :

0^{k},0878 d'eau liquide à 100° qui contient une quantité de chaleur au-dessus de 0 égale à 0,0878 × 100,5 = ... 8$^{cal.}$,8239

et 0^{k},9122 de vapeur à 100° renfermant une quantité de chaleur égale à 0^{k},9122 (606,5 + 0,305 × 100 — Apu), ici Apu est égal, ainsi que nous l'avons dit, à 40,09. La chaleur contenue dans la vapeur est donc :

0^{k},9122 × (637 — 40,09) = . . . 544$^{cal.}$,5013

La vapeur humide renferme en tout 544,5013 + 8,8239 = ... 553$^{cal.}$,3252

la chaleur disparue et convertie en travail est donc de. . . . . 55$^{cal.}$,0012

le travail mécanique moteur correspondant 424 × 55,0012 = ... 23320$^{k\times m}$,5088.

Imaginons maintenant qu'au lieu de perdre la vapeur humide en la laissant s'écouler dans un condenseur ou dans l'atmosphère, on la comprime en maintenant constante sa température de 100° et sa pression de 10333^{k} par mètre carré, jusqu'au terme où une dernière condensation opérée sans addition ni soustraction de chaleur ramènerait le mélange à un kilogramme d'eau liquide à 150°, c'est-à-dire à l'état initial, de manière que le corps ait fait une évolution complète dans un cycle fermé. Nous avons d'abord à chercher jusqu'à quelle limite il faudra pousser la condensation par un travail mécanique externe, avec soustraction de chaleur, afin que la dernière compression reproduise un kilogramme d'eau entièrement liquide et à 150°. Il est évident que si la compression, sans addition ni soustraction de chaleur, réduit la masse d'eau et de vapeur formée en poids de m de vapeur et 1 — m d'eau en 1 d'eau liquide à 150°, inversement l'accroissement graduel et lent de l'espace occupé primitivement par 1 d'eau liquide à 150° et sous la pression correspondante de 48690^{k},6 par mètre carré sous une pression graduellement décroissante, et sans addition ni soustrac-

tion de chaleur, jusqu'à ce que la température de l'eau et de la vapeur formée soit abaissée de 150 à 100°, reproduira précisément les mêmes poids m de vapeur et $1 - m$ d'eau. Or la formule générale

$\int_0^t \frac{cdt}{a+t} + \frac{mr}{a+t} + C = 0$ nous permet de calculer la valeur

de m qui satisfait à cette dernière condition. En effet, puisque nous partons d'un kilog. d'eau liquide à 150°, le poids de vapeur est nul à l'origine, et nous avons, pour $t = 150$, $m = 0$. Donc :

$$\int_0^{150} \frac{cdt}{a+t} + C = 0$$

et pour $t = 100^0$

$$\int_0^{100} \frac{cdt}{a+t} + \frac{mr_2}{a+100} + C = 0$$

(r_2, dans la seconde équation, est la chaleur de vaporisation correspondante à 100°). De là nous tirons, en retranchant la seconde équation de la première,

$$\int_{100}^{150} \frac{cdt}{a+t} - \frac{mr_2}{a+100} = 0\,;\, m = \frac{a+100}{r_2} \times \int_{100}^{150} \frac{cdt}{a+t},$$

et en substituant les valeurs numériques déjà calculées :

$m = 0{,}69525 \times 0{,}128194 = 0^k{,}0891$, poids de vapeur à 100°,
et $1 - m = 0^k{,}9109$, poids de l'eau restant à l'état liquide.

Le mélange formé de $0^k,9122$ de vapeur et $0^k,0878$ d'eau liquide à 100°, qui existe à la fin de la détente, doit donc être comprimé, en le maintenant, par soustraction de chaleur, à la température de 100° et sous la pression correspondante de 10333^k par mètre carré, jusqu'à ce que la quantité pondérale de vapeur soit réduite à $0^k,0891$. Il faut, pour cela, en négligeant le volume de l'eau par rapport à celui de la vapeur avec laquelle elle est mélangée, réduire l'espace occupé dans le rapport des quantités pondérales de vapeur $0^k,9122$ et $0^k,0891$ existantes respectivement à l'origine et à la fin de la compression. L'espace occupé à la fin de la détente étant $1^{m3},5015$, la compression avec soustraction de chaleur devra être continuée jusqu'à ce qu'il soit réduit à :

$$1,5015 \times \frac{0,0891}{0,9122} = 0^{m3},1338.$$

Le travail exigé par cette compression est donc égal à

$$10333\,(1,5015 - 0,1338) = 14132^{k\times m},44\,;$$

la quantité de chaleur développée par ce travail est

$$\frac{14132,44}{424} = 33^{cal.},3312.$$

S'il n'y avait point eu d'écoulement de chaleur au dehors, ces $33^{cal.},3312$ se seraient ajoutées à la chaleur interne existante antérieurement à la compression, de sorte que, celle-ci terminée, le mélange d'eau et de vapeur contiendrait $33^{cal.},3312$ de plus qu'au moment où elle a commencé. Or, avant la compression, la vapeur humide renfermait, ainsi que nous l'avons vu, $553^{cal.},5252$ au-dessus de l'eau à 0°. La compression terminée, nous avons :

$0^k,9109$ d'eau liquide à 100° qui renferme $0,9109 \times 100,5$. . . . . =	$91^{cal.},5454$
et $0^k,0891$ de vapeur à 100° qui renferme $0^k,0891\,(637 - 40,09)$. . . . . =	$53^{cal.},1847$
Total. . . . . =	$144^{cal.},7301$
La chaleur interne initiale était de. . . .	$553^{cal.},5252$

La chaleur interne a donc diminué, dans l'acte de la compression à température constante, de. . . $408^{cal.},5951$
Ajoutant la chaleur équivalente au travail nécessaire pour opérer la compression. . . . . $33^{cal.},3312$

nous avons pour la quantité de chaleur totale qui s'est écoulée au dehors durant la compression. . $441^{cal.},9263$. . . $441^{cal.},926$

Si, maintenant, le mélange de $0^k,9109$ d'eau liquide et $0^k,0891$ de vapeur à 100° est comprimé lentement par une pression graduellement croissante, sans addition ni soustraction de chaleur, jusqu'à ce que la totalité de la vapeur soit liquéfiée, nous savons à l'avance que le résultat sera un kilogramme d'eau liquide à 150°, sous la pression de $48690^k,6$ par mètre carré, dont le volume sera de $0^m,001$, en négligeant la dilatation de l'eau liquide entre 0 et 150°. Le travail mécanique à dépenser pour opérer cette dernière compression, *à chaleur constante*, sera l'équivalent de l'excès de la chaleur contenue dans un kilogramme d'eau liquide à 150° sur celle qui était contenue dans le mélange de $0^k,9109$ d'eau liquide et 0,0891 de vapeur à 100° qui existaient d'abord.

Or 1 kilogramme d'eau liquide à 150° renferme une quantité de chaleur au-dessus de l'eau à 0° égale à $150 + 0{,}00002 \times \overline{150}^2 + 0{,}0000003 \times \overline{150}^3)$. . . . . $= 151^{cal.},4625$
Le mélange de vapeur et d'eau à 100° renfermait, lorsque la compression *à chaleur constante* a commencé. . . . . $144^{cal.},7301$

la différence. . . . . $6^{cal.},7324$
est l'équivalent du travail mécanique dépensé pour opérer cette dernière compression et fermer le cycle qui ramène l'eau à l'état initial. Ce travail est donc de $6{,}7324 \times 424$. . . . . $= 2854^{k \times m},54$

Les quatre opérations successives dont se compose l'évolution qui a ramené l'eau liquide à son état primitif donnent donc les résultats suivants :

1° L'eau liquide à 150° se vaporise complétement sous la pres-

sion constante de 48690^k,6 par mètre carré, et occupe, quand la vaporisation est terminée, un volume de. . . . 0^{m3},3825

Le travail moteur développé dans cette phase de l'évolution est de. . . . . 18624$^{k\times m}$,15

La chaleur ajoutée à l'eau liquide pour la transformation en vapeur à saturation et à la même température de 150° est. . . . . 500$^{cal.}$,7875

2° Expansion de la vapeur *à chaleur constante*, c'est-à-dire sans addition ni soustraction de chaleur, jusqu'à ce que la température soit abaissée de 150 à 100°. Le volume final de la vapeur, après cette expansion, est de. . . . . 1^{m3},5015 (à peu près 4 fois le volume primitif).

Le travail moteur développé par la détente est de. . . . . 23320$^{k\times m}$,51

La quantité de chaleur interne disparue est de. . . . . 55$^{cal.}$,0012

A la fin de la détente, la vapeur à 100° n'est point sèche ; elle renferme en poids 0^k,9122 de vapeur et 0^k,0878 d'eau, total 1 kilogr.

3° Cette vapeur humide à 100° est comprimée par un travail extérieur, sous la pression constante de 10333^k par mètre carré et en contact avec une source de chaleur indéfinie qui maintient sa température constamment égale à 100°, en enlevant à fur et mesure la chaleur qui se développe. La compression est continuée, dans ces conditions, *à température et pression constantes*, jusqu'à ce que le volume soit réduit de 1^{m3},5015 à. . . . . 0^{m3},1338

Le mélange est composé, à la fin de cette phase de l'évolution, de 0^k,9109 d'eau liquide et 0^k,0891 de vapeur à 100°. Le travail dépensé pour opérer cette compression est de. . . . . . 14132$^{k\times m}$,44

La chaleur soustraite et qui s'est écoulée dans la sourco inférieure de chaleur (le réfrigérant indéfini à 100°) est de. . . . . 441$^{cal.}$,9263

4° Par une dernière compression, sans addition ni soustraction de chaleur, le mélange d'eau liquide et de vapeur à 100° est ramené à 1 kilogramme d'eau liquide à 150° et sous la pression de 48690^{k},6 par mètre carré.

Le travail dépensé dans cette dernière phase de l'évolution est de. . . . . 2854$^{k \times m}$,54

Le travail dépensé dans les deux compressions successives, la première à température et pression constantes, la seconde sans addition ni soustraction de chaleur, est donc de 14132,44 + 2854,54. = 16986$^{k \times m}$,98

Le travail moteur développé dans les deux premières phases de l'évolution, la vaporisation de l'eau à température constante et l'expansion de la vapeur sans addition ni soustraction de chaleur, est de 18624,15 + 23320,51. . . . . = 41944$^{k \times m}$,66

Le travail moteur définitivement obtenu, égal à l'excès du second nombre sur le premier, est de. . . . . 24957$^{k \times m}$,68

La quantité de chaleur empruntée à la source supérieure de chaleur, et que l'on peut considérer comme étant la chaleur dépensée, est de. 500$^{cal.}$,7875

La quantité de chaleur transmise à la source inférieure ou réfrigérant indéfini à 100° est de. . 441$^{cal.}$,9263

la différence ou chaleur utilisée est seulement de. . . . . 58$^{cal.}$,8612

Cette chaleur est, en effet, équivalente au travail moteur définitivement obtenu ; car $\frac{24957,68}{424} = 58,8625$ et la différence portant sur les deux derniers chiffres décimaux tient aux décimales négligées dans les calculs numériques. Le rapport de la chaleur utilisée à la chaleur dépensée est égal à $\frac{58,8612}{500,7875} = 0,1175$. Il est loin de l'unité et c'est pourtant le maximum qu'il soit possible d'obtenir, en employant soit l'eau, soit tout autre corps comme intermédiaire entre deux sources de chaleur, l'une à 150°

et l'autre à 100°. Désignant, en effet, par Q la chaleur dépensée, c'est-à-dire puisée dans la source supérieure (la chaudière) à la température T, et par Q′ la chaleur perdue, c'est-à-dire nécessairement versée dans la source inférieure (le réfrigérant ou le condenseur) à la température t, la chaleur convertie en travail est seulement Q—Q′, et l'on a, d'après les principes fondamentaux de la théorie (§ VII, chap. I, et XXI, chap. II),

$$\frac{Q-Q'}{Q}=\frac{T-t}{a+T}=\frac{T-t}{273+T};$$

quand on prend $T=150$ et $t=100$,

$$\frac{Q-Q'}{Q}=\frac{50}{423}=0{,}1182.$$

Ce nombre coïncide, comme cela devait être nécessairement, avec 0,1175 trouvé plus haut, sauf une différence de 7 sur 1175 qui vient des petites quantités omises dans les formules ou des décimales négligées dans les calculs numériques. Nous aurions pu, on le voit, arriver directement au résultat final, c'est-à-dire à la quantité de travail mécanique réalisable dans les données de la question, sans passer par tous les calculs intermédiaires; mais il était utile de présenter une analyse complète des phénomènes qui ont lieu dans les quatre phases successives de l'évolution, pour l'eau et sa vapeur à l'état de saturation employée comme corps intermédiaire entre les deux sources de chaleur, ainsi que nous l'avons fait pour les gaz permanents.

XXXI. Comparons maintenant les circonstances idéales du paragraphe précédent avec celles qui ont lieu en réalité dans le jeu d'une machine à vapeur qui recevrait de la vapeur d'eau à 150° et à la pression de 48690^k,6 par mètre carré, et dans laquelle la vapeur motrice, après avoir été isolée de l'intérieur de la chaudière, se détendrait jusqu'à occuper un espace qui fût au volume primitif précisément dans le rapport de 1,5015 à 0,3825, à très-peu près 4 à 1, la détente ayant lieu sans addition ni soustraction de chaleur. Le travail moteur développé par un kilogramme de

vapeur agissant sur le piston serait, ainsi que nous venons de l'établir, de $41944^{k\times m},66$. Si la vapeur était ensuite rejetée directement dans l'atmosphère, le piston éprouverait, abstraction faite de la résistance due à l'écoulement de la vapeur humide par le passage rétréci des lumières ou des soupapes d'évacuation, une contre-pression de 10333 kilog. par mètre carré, ce qui, eu égard au volume final $1^{m3},5015$ de la vapeur, donnerait lieu à un travail résistant de $1,5015 \times 10333 = 15515^{k\times m}$; un litre d'eau liquide à refouler dans la chaudière, pour remplacer la vapeur dépensée, exigera, en outre, un travail mécanique égal à $0^{m3},001$ $(48690,6 - 10333) = 38^{k\times m},36$. Ce travail extérieur développera une quantité de chaleur équivalente, qui élèvera proportionnellement la température de l'eau alimentaire. Nous en tiendrons compte implicitement, en admettant que cette eau entre dans la chaudière à la température même de 100° que nous supposons lui avoir été communiquée par la vapeur sortant du cylindre, et ce serait faire double emploi que de l'ajouter ici au travail résistant dû à la contre-pression. Le travail mécanique définitivement obtenu est donc, abstraction faite de toute résistance passive et des pertes de chaleur par refroidissement, de :

$$41944^{k\times m},66 - 15515^{k\times m} = 26429^{k\times m},66,$$

dont l'équivalent calorifique est $\frac{26429,66}{424} = 62^{cal.},33$.

Quant à la chaleur reçue par la chaudière, en admettant que la vapeur à sa sortie du cylindre moteur ait été utilisée pour élever à 100° la température de l'eau alimentaire, elle sera nécessairement égale à la chaleur de vaporisation d'un kilogramme d'eau liquide à la température de 150° que nous savons être de $500^{cal.},7875$, plus la chaleur nécessaire pour élever de 100 à 150° un kilog. d'eau liquide sous la pression constante de $48690^{k},6$ par mètre carré; cette dernière quantité est exprimée par :

$$150 - 100 + 0,00002\left(\overline{150}^2 - \overline{100}^2\right) + 0,0000003\left(\overline{150}^3 - \overline{100}^3\right) = 51^{cal.},0325.$$

La chaleur à communiquer à la chaudière, par kilogramme de vapeur dépensée, qui donne un travail équivalent à $62^{cal.},33$, est donc de

$$500,7875 + 51,0525 = 551^{cal.},8400.$$

D'où l'on voit que le rapport de la chaleur utilisée à la chaleur reçue par la chaudière est $\frac{62,33}{551,84} = 0,113$. Il est inférieur, comme cela devait être, au rapport théorique maximum 0,118; mais la différence est, on le voit, assez petite, moins de 5 pour 100.

On peut faire des calculs semblables à ceux du § XXX, en partant toujours de l'eau liquide à 150° et supposant que la vapeur formée se détende jusqu'à ce que sa température soit tombée à 50°. On trouvera que, dans ce cas, le kilogramme de vapeur qui remplissait, lorsqu'elle était à saturation et sèche avant le commencement de la détente, un espace de $0^{m^3},3825$, occupe à la fin, quand sa température est réduite à 50°, un volume de $9^{m^3},99$, soit 26 fois le volume primitif; que la quantité de vapeur liquéfiée pendant l'expansion est de $0^{k},175$; que le travail moteur définitivement obtenu, dans l'évolution complète entre 150° et 50°, est de $49795^{k\times m},11$, équivalent à $117^{cal.},4295$, tandis que la chaleur fournie par la source supérieure à l'eau est toujours de $500^{cal.},7875$, de sorte que le rapport de la chaleur utilisée à la chaleur dépensée, égal au maximum théorique que l'on puisse obtenir pour une *chute de chaleur* de 100° entre 150 et 50°, soit au moyen de l'eau et de la vapeur, soit par l'intermédiaire de tout autre corps, est égal à $\frac{117,4295}{500,7875} = 0,234$, double de celui qui correspond à une *chute de chaleur* moitié moindre, à partir de la même température de 150°.

Comparons ce résultat *maximum* et purement théorique à celui qu'on obtiendrait, abstraction faite des résistances passives de tout genre, d'une machine à vapeur alimentée avec de la vapeur à saturation et à 150°, laquelle serait condensée à la température de 50°, après une détente dans laquelle son volume serait devenu égal à 26 fois l'espace primitivement occupé par elle et sa température se serait abaissée à 50°. Le travail moteur développé sur

le piston ou les pistons de la machine, soit pendant que la communication est librement établie entre la chaudière et le récepteur, soit durant l'expansion, serait ici, comme le montrent les calculs semblables à ceux du § XXX, de $67945^{k\times m},76$, dont il faut déduire :

1° Le travail résistant dû à la contre-pression que nous supposerons égale à celle qu'exerce la vapeur d'eau à saturation et à 50°, c'est-à-dire $1250^k,6$ par mètre carré. Ce travail résistant est de. . . . . $9^{m^3},99 \times 1250,6 = 12495^{k\times m},49$

2° Le travail nécessaire pour extraire du condenseur et élever dans l'atmosphère l'eau de condensation et celle qui résulte de la liquéfaction de la vapeur. En évaluant le volume de l'eau à ramener ainsi dans l'atmosphère à 25 litres ($0^{m^3},025$) par kilog. de vapeur motrice, le travail dont il s'agit sera égal à . . . . $0,025\,(10333 - 1250,6) = 227^{k\times m},00$

Total. . . . . $= 12720^{k\times m},49$

Le travail théorique obtenu est ainsi, abstraction faite de toute résistance passive. . . . . . $67945^{k\times m},76 - 12720^{k\times m},49 = 55225^{k\times m},27$, équivalent à $\dfrac{55223^{k\times m},27}{424} = 130^{cal.},24$.

La chaleur que la chaudière a dû recevoir, pour produire ce travail, est d'ailleurs égale à

$$500^{cal.},7875 + 150 - 50 + 0,00002\,(\overline{150}^2 - \overline{50}^2) + 0,0000003\,(\overline{150}^3 - \overline{50}^3) = 602^{cal.},1575.$$

Le rapport de la chaleur utilisable dans la machine à vapeur à très-grande détente et à condensation, abstraction faite des résistances passives et notamment de celle de la pompe à air ou exhaustion du condenseur, qui n'est pas à beaucoup près négligeable, à la chaleur reçue par la chaudière, serait donc $\dfrac{130^{cal.},24}{602,1575} =$ 0,216, inférieur de 7,7 pour 100 seulement au rapport maxi-

mum 0,234 correspondant à la chute de chaleur de 100°, depuis 150° jusqu'à 50°. On pourrait dire qu'il n'est pas de machine où la vapeur se détende dans le rapport 26 à 1 de son volume initial. Mais je ferai remarquer que les dernières parties de la détente contribuent pour une mince part au travail moteur définitivement obtenu. En effet, si l'on suppose que la vapeur se détende seulement, sans addition ni soustraction de chaleur, jusqu'à ce que sa température se soit abaissée de 150° à 60°, on trouve qu'il existe à la fin de la détente $0^k,841$ de vapeur à l'état de saturation et $0^k,159$ d'eau liquide condensée; que cette vapeur humide, qui occupe un volume de $6^{m3},4591$, renferme $504^{cal.},2063$ de chaleur interne; que $104^{cal.},1201$ ont, par conséquent, disparu, dans l'expansion de la vapeur, en fournissant un travail moteur équivalent de $44146^{k\times m},92$, lequel, ajouté au travail moteur produit pendant l'affluence de la vapeur à la pleine pression correspondante à 150°, donne un total de $62771^{k\times m},07$. Déduisant de ce travail moteur le travail résistant dû à la contre-pression de $1250^k,6$ par mètre carré, qui, pour un volume total de $6^{m3},4591$, s'élève à $8077^{k\times m},79$ et celui qu'exige l'extraction de 25 litres d'eau du condenseur, lequel est de $227^{k\times m}$, ensemble $8304^{k\times m},79$, il reste $54466^{k\times m},21$ de travail disponible, équivalent à $128^{cal.},46$. La chaleur transmise à l'eau contenue dans le générateur pour échauffer de 50° à 150° et vaporiser à cette dernière température et sous la pression correspondante de $48690^k,6$ par mètre carré un kilogramme d'eau étant de $602^{cal.},1575$, le rapport de la chaleur utilisée à la chaleur transmise au générateur est $\dfrac{128,46}{602,1575} =$ 0,213, bien peu différent de 0,216 qui correspond au cas où la détente de la vapeur est poussée jusqu'à ce que sa température soit devenue égale à celle du condenseur ou réfrigérant. Cependant, lorsque la détente est arrêtée à 60°, la vapeur, au lieu d'occuper à la fin un espace égal à 26 fois le volume primitif, n'occupe qu'un espace égal à $\dfrac{6,4591}{0,3825}$, soit un peu moins de 17 fois ce volume, ce qui ne dépasse pas les limites de détente réalisables et sans doute pratiquement réalisées par quelques machines à haute pression, à condenseur et à très-grande détente.

XXXII. Les calculs et les considérations développés dans les deux paragraphes précédents ont des conséquences qu'il importe d'énoncer. On donne une idée fausse et très-exagérée de l'état d'imperfection où se trouvent encore nos meilleures machines à vapeur à haute pression et à détente, en disant qu'elles ne sont susceptibles d'utiliser que 10 ou 20 pour 100 environ du travail mécanique équivalent à la chaleur transmise aux générateurs de vapeur, suivant qu'elles sont ou non pourvues d'un condenseur, même quand la détente est poussée dans les cylindres aussi loin que possible. Sans être absolument entachée d'inexactitude, cette assertion induit en erreur les personnes qui possèdent des notions incomplètes sur la théorie mécanique de la chaleur, si l'on n'a pas soin d'ajouter qu'il est impossible, par des moyens quelconques, en employant des corps quelconques comme intermédiaires entre deux sources de chaleur indéfinies, dont l'une serait à la température de l'eau contenue dans le générateur et l'autre à la température maintenue dans le condenseur de la machine, de convertir, d'une façon régulière et continue, en travail mécanique, une fraction de la chaleur sortie du générateur notablement plus grande que celle qui est ainsi utilisée par nos machines à vapeur perfectionnées ; que la plus grande partie de cette chaleur passe nécessairement au condenseur ; que la portion de chaleur tirée du générateur convertie ou plutôt *convertissable* en travail est, suivant l'expression si juste et trop oubliée de Sadi-Carnot, proportionnelle à la *chute de chaleur*, c'est-à-dire à l'écart des températures maintenues dans l'intérieur de la chaudière et du condenseur et exprimée par la fraction $\frac{T - t}{273 + T}$, qui a pour numérateur cet écart même, qu'on peut appeler la hauteur de chute et pour dénominateur l'élévation de la température de la source supérieure de chaleur, c'est-à-dire la chaudière au-dessus du zéro absolu, lequel, entre les limites des températures abordables dans la pratique, peut être considéré comme étant à 273° au-dessous du zéro de notre thermomètre centigrade.

Il est vrai que, si l'on considère ensemble la machine à vapeur et toutes ses dépendances, depuis le foyer de la chaudière jusqu'à l'eau froide qui l'alimente et a servi auparavant à produire un vide

partiel derrière le piston, ou a été du moins réchauffée par la vapeur sortant du cylindre, la chute de chaleur n'embrasse pas seulement un intervalle de 150 à 100 ou 50°, mais bien de 700 ou 800° à 10 ou 20°. Le travail mécanique recueilli n'est, en ce sens, qu'une très-petite fraction du maximum théorique. Mais la perte principale a lieu dans le foyer même, où plus de moitié de la chaleur totale développée par la combustion est dispersée par la cheminée dans l'atmosphère, et où cette partie même de la chaleur qui est utilisée plus tard passe dans un corps beaucoup plus froid que le combustible en ignition, par une chute brusque et, par conséquent, improductive de travail. Les pertes qui ont lieu ultérieurement, dans le trajet de la chaudière au condenseur, sont, en réalité, minimes par rapport à la première.

Les progrès ultérieurs de nos bonnes machines à vapeur, et des machines à feu en général, ne peuvent donc résulter que de dispositions qui permettraient soit de transmettre au générateur une partie plus grande de la chaleur développée par la combustion dans le foyer, soit d'augmenter la chute de chaleur, c'est-à-dire l'écart des températures maintenues dans le générateur et dans le condenseur.

Les foyers *Siemens* qui, par un ingénieux échange, font passer, dans les gaz et l'air neuf qui viennent incessamment alimenter le foyer, une grande partie de la chaleur contenue dans les gaz brûlés, avant l'écoulement de ceux-ci par la cheminée dans l'atmosphère; les foyers à courant d'air forcé par des machines soufflantes ou aspirantes, combinés avec des chaudières à surface de chauffe très-développée; les foyers fermés de M. Belou, qui introduit les gaz brûlés eux-mêmes, mêlés avec de l'air neuf ou de la vapeur, dans les cylindres moteurs, sont des tentatives rationnelles et plus ou moins heureuses qui rentrent dans la première catégorie des perfectionnements réalisables.

L'emploi de la vapeur d'eau à des températures et sous des pressions de plus en plus fortes, surtout dans les locomotives et autres machines sans condenseur, où la pression dans les chaudières est aujourd'hui portée à 9 ou 10 atmosphères; la substitution de l'air chaud ou de la vapeur surchauffée jusqu'à 200 et 240° centigrades à la vapeur d'eau à l'état de saturation, qu'il serait difficile

d'employer à ces hautes températures, en raison de la pression excessive qu'elle exercerait sur les parois des chaudières et des cylindres, rentrent dans les dispositions de la seconde catégorie et ne constitueront des perfectionnements véritables, au point de vue de l'économie de la chaleur, qu'autant que la température de l'air chaud ou de la vapeur suréchauffée agissant sur les pistons sera abaissée dans l'intérieur des cylindres, par suite de l'expansion de leur volume et sans qu'ils soient mis en rapport avec des corps de températures différentes de la leur de quantités finies, aussi bas que l'est celle de la vapeur d'eau à saturation dans nos machines actuelles à très-grande détente, avant son écoulement au condenseur.

Que ceux qui cherchent à perfectionner les machines à feu aient ces principes présents à l'esprit; qu'ils se rappellent aussi que la nature du corps employé comme intermédiaire entre deux sources de chaleur, quand les organes de la machine sur lesquels il agit sont convenablement appropriés à ses variations de volume et de pression avec la température, n'a pas plus d'influence sur la quantité de chaleur convertissable en travail mécanique, que n'en ont, dans les machines mises en jeu par l'action de la gravité, la nature des corps qui tombent ou la figure de la trajectoire qu'ils décrivent dans leur chute : ils s'éviteront ainsi des tentatives dont l'insuccès peut être prévu à l'avance, du temps et de l'argent inutilement dépensés, et se tiendront dans la voie qui seule peut conduire au but vers lequel tendent leurs louables efforts.

XXXIII. Nous avons admis, dans le § XXX, que la vapeur d'eau à l'état de saturation et entièrement sèche se dilatait, sans addition ni soustraction de chaleur, et nous avons montré que l'expansion est alors accompagnée d'une liquéfaction partielle de vapeur. C'est à peu près ainsi que les choses doivent se passer dans les machines à vapeur ordinaires. Il n'est guère possible, en effet, de communiquer de la chaleur à la vapeur, dans l'acte de l'expansion qui a lieu trop rapidement pour que la vapeur se réchauffe sensiblement, dans son ensemble, aux dépens des parois des cylindres qui seraient à une température plus élevée. Toutefois il est intéressant d'examiner ce qui arriverait, s'il était possible de com-

muniquer à la vapeur, durant l'expansion, la quantité de chaleur nécessaire pour prévenir toute liquéfaction et la maintenir constamment au point juste de la saturation correspondante à sa température décroissante. La solution de la question est donnée, sans difficulté, par l'équation (N) du § XXVIII.

$$dQ = cdt + d\,(mr) - \frac{mrdt}{a+t}.$$

En admettant que la vapeur reste constamment au point juste de saturation, sans qu'il y ait ni liquéfaction de vapeur ni vaporisation de l'eau liquide préexistante, l'équation précédente est applicable, en y supposant m constant et, par conséquent, $dm=0$; m sort alors de sous le signe de la différentiation et l'intégration nous donne :

$$Q = \int_0^t cdt + mr - m\int_0^t \frac{rdt}{a+t} + C.$$

En désignant par t_1 et t_2 les températures respectivement correspondantes au commencement et à la fin de l'expansion, par Q_1 et Q_2 les quantités de chaleur au-dessus de l'eau à 0° qu'il a fallu dépenser pour constituer la vapeur sèche ou humide à saturation à ces températures, nous avons les deux équations :

$$Q_1 = \int_0^{t_1} cdt + mr_1 - m\int_0^{t_1} \frac{rdt}{a+t} + C,$$

$$Q_2 = \int_0^{t_2} cdt + mr_2 - m\int_0^{t_2} \frac{rdt}{a+t} + C.$$

Retranchant la première équation de la seconde et désignant par q

la différence $Q_2 - Q_1$ égale à la quantité de chaleur qu'aura dû recevoir la vapeur, durant l'acte de l'expansion, pour la maintenir au point de saturation sans qu'il se précipite de la vapeur ou s'évapore de l'eau liquide, la constante C introduite par l'intégration est éliminée et l'on a :

$$q = \int_{t_1}^{t_2} c\,dt + m\ (r_2 - r_1) - m \int_{t_1}^{t_2} \frac{r\,dt}{a+t};$$

r_2 et r_1 sont les chaleurs de vaporisation de l'eau respectivement correspondantes aux températures t_2 et t_1.

On a, d'après M. Regnault,

$$\int_{t_1}^{t_2} c\,dt = t_2 - t_1 + 0{,}00002\ (t_2^2 - t_1^2) + 0{,}0000003\ (t_2^3 - t_1^3),$$

$$r = 606{,}5 - (0{,}695\ t + 0{,}00002\ t^2 + 0{,}0000003\ t^3);$$

d'où l'on tire :

$$\int \frac{r\,dt}{a+t} = \left[\begin{array}{l} (606{,}5 + 0{,}695\ a - 0{,}00002\ a^2 + 0{,}0000003\ a^3)\ \mathrm{L}.\ (a+t) \\ -\ (0{,}695 - 0{,}00002\ a + 0{,}0000003\ a^2)\ t \\ -\ (0{,}00001 - 0{,}00000015\ a)\ t^2 \\ -\ 0{,}0000001\ t^3 \end{array}\right]$$

Remplaçant a par sa valeur 273, effectuant les calculs autant que possible et ayant égard aux limites t_1 et t_2 de l'intégrale définie, on a :

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{r\,dt}{a+t} = 800{,}848\ \mathrm{L}.\frac{273+t_2}{273+t_1} - 0{,}712\,(t_2 - t_1) + 0{,}000031\,(t_2^2 - t_1^2)$$
$$- 0{,}0000001\ (t_2^3 - t_1^3).$$

$$r_2 - r_1 = 0{,}695\ (t_1 - t_2) + 0{,}00002\ (t_1^2 - t_2^2) + 0{,}0000003\ (t_1^3 - t_2^3);$$

substituant ces valeurs et réduisant, il vient :

$$q = \left| \begin{array}{l} t_2 - t_1 + 0{,}00002\,(t_2^2 - t_1^2) + 0{,}0000003\,(t_2^3 - t_1^3) \\ + m\Big[0{,}017\,(t_2 - t_1) - 0{,}000051\,(t_2^2 - t_1^2) - 0{,}0000002\,(t_2^3 - t_1^3) \\ - 800{,}848 \text{ L. } \dfrac{273 + t_2}{273 + t_1}\Big] \end{array} \right.$$

Si nous faisons dans cette équation $m = 1$, q exprimera la quantité de chaleur que doit recevoir un kilogramme de vapeur à saturation et sèche à la température t_1, pour qu'elle demeure constamment au point juste de saturation et à son maximum de densité, sans qu'aucune partie de cette vapeur se liquéfie, tandis qu'elle se dilate jusqu'à ce que sa température soit devenue égale à t_2, nécessairement moindre que t_1, en exerçant à chaque instant, sur les parois du vase qui la contient en s'agrandissant, la pression correspondante à l'état de saturation, aux températures successivement décroissantes comprises entre t_1 et t_2. Nous trouvons, toute réduction faite :

$$q = 1{,}017\,(t_2 - t_1) - 0{,}000031\,(t_2^2 - t_1^2) + 0{,}0000001\,(t_2^3 - t_1^3) - 800{,}848 \text{ L. } \frac{273 + t_2}{273 + t_1} \qquad (a).$$

Remarquons, en passant, que cette valeur de q est celle de l'intégrale définie $\displaystyle\int_{t_1}^{t_2} \frac{r\,dt}{273 + t}$ prise avec le signe — et augmentée de $0{,}305\,(t_2 - t_1)$. C'est une conséquence qu'on aurait pu tirer directement de l'équation différentielle :

$dQ = c\,dt + d\,(mr) - \dfrac{mr\,dt}{a + t}$, en y faisant $m = 1$; elle se réduit à $dQ = c\,dt + dr - \dfrac{r\,dt}{a + t}$, et comme $r = 606{,}5 + 0{,}305\ t - \int c\,dt$, on a : $dr + c\,dt = 0{,}305\,dt$.

L'équation (a) s'applique également au cas où la vapeur à satu-

ration et à la température t_1 serait comprimée par un travail mécanique extérieur jusqu'à ce que sa température fût devenue égale à t_2 supérieur à t_1. q, dans cette hypothèse, prendrait une valeur négative, qui exprimerait numériquement la quantité de chaleur à soustraire pour que cette vapeur restât au point de saturation et ne fût pas suréchauffée pendant la compression.

La quantité de travail mécanique externe développé par ou exercé sur la vapeur, pendant qu'elle change de volume en restant constamment à l'état de saturation, sans liquéfaction de vapeur ni vaporisation d'eau, est facile à déterminer. Si, en effet, on retranche de la chaleur élémentaire dQ ajoutée à la vapeur l'accroissement correspondant $d\Upsilon$ de la chaleur interne, la différence positive ou négative $dQ - d\Upsilon$ sera la chaleur disparue et convertie en travail mécanique, ou créée par le travail appliqué à la compression. Ce travail élémentaire sera, par conséquent, égal à :

$$\frac{1}{A}\ (dQ - d\Upsilon) = 424\ (dQ - d\Upsilon).$$

Or, en retranchant membre à membre l'équation (M) de l'équation (N) du § XXVIII, on a :

$$dQ - d\Upsilon = d\ (m\,\mathrm{A}pu) - \frac{mr}{a+t}\,dt.$$

Le travail mécanique élémentaire équivalent à la chaleur $dQ - d\Upsilon$ étant désigné par $d\,\Theta$, nous aurons :

$$d\,\Theta = \frac{1}{A}\left[\ d\ (m\mathrm{A}pu)\ - \frac{mr}{a+t}\,dt\ \right].$$

Lorsque m est invariable :

$$d\,\Theta = \frac{1}{A} \times m\left[\ d\,(\mathrm{A}pu) - \frac{rdt}{a+t}\right]$$

et l'intégration entre les limites de température t_1 et t_2 donne :

$$\Theta = \frac{1}{A} \times m\left[\ \mathrm{A}p_2u_2 - \mathrm{A}p_1u_1 - \int_{t_1}^{t_2} \frac{rdt}{a+t}\right]$$

p_1, u_1; p_2, u_2 désignant les valeurs de p et u respectivement correspondantes aux températures t_1 et t_2. Remplaçant, dans l'expression précédente, Apu par sa valeur B. L. $\frac{a+t}{n}$ = $30{,}456\ L.\frac{273+t}{100}$, $\int_{t_1}^{t_2}\frac{rdt}{a+t}$ par la valeur déterminée précédemment et $\frac{1}{A}$ par 424, il vient finalement :

$$\Theta = 424 \times m \begin{bmatrix} 0{,}712\ (t_2 - t_1) - 0{,}000031\ (t_2^2 - t_1^2) + \\ 0{,}0000001\,(t_2^3 - t_1^3) - 770{,}392\ L.\frac{273+t_2}{273+t_1} \end{bmatrix} \quad (b)$$

qui peut aussi être mise, en employant la valeur (a) de q, sous la forme :

$$\Theta = 424\, m \left[q - 0{,}305\ (t_2 - t_1) + 30{,}456\ L.\frac{273+t_2}{273+t_1}\right]$$

Appliquons les formules (a) et (b) au cas où un kilogramme de vapeur d'eau à saturation et à 150° se dilate jusqu'à ce que sa température soit abaissée à 50°, en recevant à chaque instant de l'extérieur la chaleur nécessaire pour qu'aucune partie de la vapeur ne se liquéfie et que la masse reste, pendant toute l'étendue de la détente, au point juste de saturation; il faut alors poser $t_1 = 150$, $t_2 = 50$, et $m = 1$. Nous trouvons :

$$q = -101{,}70 + 0{,}62 - 0{,}325 + 216{,}005 = 114^{cal.}{,}6,$$
$$\Theta = 424\ (114{,}6 + 30{,}5 - 8{,}2146) = 424 \times 136{,}8854 = 58039^{k \times m}.$$

On voit que la chaleur convertie en travail mécanique est de $136^{cal.}{,}8854$, tandis que la chaleur q ajoutée pendant la détente n'est que de $114^{cal.}{,}6$. La différence, égale à $22^{cal.}{,}2854$, a donc été prise sur la chaleur interne de la vapeur à l'état de saturation et à 150°.

Nous savions déjà que la chaleur interne de la vapeur à l'état de saturation augmente avec la température, et nous aurions pu

calculer directement la partie de la chaleur interne qui est convertie en travail mécanique dans la détente d'un kilogr. de vapeur à saturation depuis la température de 150° jusqu'à celle de 50°, en partant de l'expression de la chaleur interne donnée dans les §§ XXV et XXVI :

$$606{,}5 + 0{,}305\, t - Apu$$

$$\text{ou } 606{,}5 + 0{,}305\, t - 30{,}456 \text{ L. } \frac{273 + t}{100},$$

en usant de la formule de Zeuner pour calculer Apu.

En faisant successivement dans cette expression de la chaleur interne $t = 150$ et $t = 50$, et retranchant la seconde valeur de la première, la différence égale à la portion de chaleur interne disparue dans la détente est :

$$0{,}305\,(t_1 - t_2) - 30{,}456 \text{ L. } \frac{273 + t_1}{273 + t_2} = 30{,}5 - 8{,}2146$$
$$= 22^{\text{cal.}}{,}2854.$$

On a vu, § XXXI, qu'un kilogramme de vapeur à l'état de saturation et à 150° occupant un espace de $0^{m3}{,}5825$ sous une pression de $48690^{k}{,}6$ par mètre carré, s'il se dilatait, sans addition de chaleur, jusqu'à ce que sa température fût abaissée à 50°, occuperait un volume de $9^{m3}{,}99$, le poids de vapeur à saturation et à 50° étant alors réduit à $0^{k}{,}825$ par la précipitation de $0^{k}{,}175$ d'eau liquide. L'excès de la chaleur interne de ce mélange de vapeur et d'eau à 50°, au-dessus d'un kilogramme d'eau liquide à 0°, serait :

Pour l'eau liquide, $0^{k}{,}175 \times 50 =$ . . . . $8^{\text{cal.}}{,}75$

Pour $0^{k}{,}825$ de vapeur, $0{,}825\left(606{,}5 + 0{,}305 \times 50 - 30{,}456 \text{ L. } \frac{323}{100}\right) =$ . . . . $483^{\text{cal.}}{,}4837$

Total. . . . . $492^{\text{cal.}}2337$

La vapeur à 150°, avant la détente, renfermait $608^{\text{cal.}}{,}3264$; la chaleur disparue et convertie en travail serait donc $608{,}3264 - 492{,}2337 = 116^{\text{cal.}}{,}0927$, à quoi correspond un travail mécanique de $424 \times 116{,}0927 = 49223^{k \times m}{,}505$.

Lorsque la détente se fait avec addition de la chaleur nécessaire pour prévenir la précipitation d'eau liquide, sans que la vapeur soit suréchauffée, la vapeur à saturation et à 50° occupe un volume de $12^{m^3},11$ et le travail mécanique obtenu de l'expansion est, ainsi que nous venons de le voir, de $58039^{k \times m}$, supérieur seulement de $58039 - 49223 = 8816^{k \times m}$ à celui qui aurait été obtenu, si l'expansion avait eu lieu sans addition de chaleur. Or cette différence de $8816^{k \times m}$ est l'équivalent de $20^{cal.},8$ qui sont bien loin des $114^{cal.},6$ qu'on a dû ajouter à la vapeur, pour prévenir sa condensation partielle.

Il résulte de là que, lors même qu'il serait possible de prévenir par une addition de chaleur la précipitation de vapeur qui a lieu, pendant la détente, dans les cylindres des machines ordinaires, il serait très-désavantageux de le faire, au point de vue de l'économie de la chaleur. S'il est utile de maintenir les cylindres à la température de la chaudière, en les entourant d'enveloppes et mettant l'espace intermédiaire en communication avec l'intérieur de celle-ci, cela ne tient pas à ce que l'eau liquide entraînée ou celle qui se précipite pendant la détente est vaporisée par la chaleur venant de l'enveloppe. Le fait s'explique par l'influence des parois du cylindre qui, naturellement refroidies pendant la détente et la condensation, déterminent, à chaque introduction nouvelle, la liquéfaction immédiate d'une partie de la vapeur plus chaude qui vient se mettre en contact avec elles.

Si, à l'inverse du cas que nous avons examiné en détail, un kilogramme de vapeur à l'état de saturation est comprimé lentement par une force mécanique extérieure, nous savons que la vapeur se suréchauffera avec la diminution du volume et l'élévation de la température. Pour maintenir la vapeur au point juste de saturation, sans qu'il s'en précipite une partie, il faudrait lui enlever une quantité de chaleur qui serait déterminée par la formule (a), laquelle donne pour q une valeur négative, quand t_2 est plus grand que t_1.

Si, par exemple, on suppose que la vapeur à saturation soit d'abord à la température de 50° et soit comprimée jusqu'à ce qu'elle ait atteint celle de 150°, il faudra, pour la maintenir à l'état de saturation, lui soustraire une quantité de chaleur pré-

cisément égale à celle qu'on aurait dû lui ajouter, si elle eût été d'abord à la température de 150° et s'était détendue jusqu'à 50°, pour prévenir toute condensation partielle, c'est-à-dire 114$^{cal.}$,6. La formule (*b*) donne le travail mécanique dépensé pour la compression : dans les circonstances indiquées, ce travail sera toujours plus grand que l'équivalent de la chaleur soustraite, une partie étant employée à créer l'excès de chaleur nécessaire pour constituer la vapeur à saturation à une température plus élevée que celle du point de départ. Ainsi, pour des températures initiale et finale respectivement égales à 50° et 150°, la chaleur équivalente au travail mécanique à dépenser pour la compression dépasserait de 22$^{cal.}$,2854 la chaleur soustraite.

XXXIV. Nous avons fait voir que la vapeur d'eau à saturation et parfaitement sèche se liquéfie partiellement ou passe à l'état de vapeur suréchauffée, suivant qu'elle augmente ou diminue de volume, sans addition ni soustraction de chaleur et en exerçant à chaque instant sur les parois du vase de capacité variable qui la renferme une pression égale à la force élastique qu'elle posséderait à l'état statique, eu égard à sa densité et à sa température actuelles. Des effets précisément contraires peuvent se produire, quand la vapeur, au lieu d'être sèche, est mélangée d'une certaine quantité d'eau liquide à la même température qu'elle. Ainsi nous avons montré, § XXX, que 1 kilog. d'eau entièrement liquide à 150° et sous la pression de 48690^{k},6 par mètre carré se vaporise à mesure que la capacité qu'elle occupe s'agrandit, sous une pression graduellement décroissante, sans addition ni soustraction de chaleur, de telle sorte que, lorsque cette capacité est devenue égale à 0^{m3},1338, elle renferme 0^{k},9109 d'eau liquide et 0^{k},0891 de vapeur à la température commune de 100° et sous la pression de 10333 kilog. par mètre carré, et qu'à l'inverse ce dernier mélange, en diminuant par une compression croissante le volume qu'il occupe, est réduit, sans addition ni soustraction de chaleur, en 1 kilog. d'eau entièrement liquide à 150° occupant un espace peu supérieur à 0^{m3},001, sous la pression de 48690^{k},6. Le mélange d'eau liquide et de vapeur à une température commune peut donc être en proportions telles qu'une dilatation ou

une compression infiniment petites, sans addition ni soustraction de chaleur, n'y apportent aucun changement. L'équation $cdt + d\,(mr) - \frac{mrdt}{a+t} = o$ du § XXIX qui s'applique à un mélange d'eau et de vapeur dont le volume varie, sans addition ni soustraction de chaleur, nous permet de les déterminer. Nous pouvons, en effet, remplacer $d\,(mr)$ par $mdr + rdm$, ce qui donne :

$$cdt + mdr + rdm - \frac{mr}{a+t}\,dt = 0.$$

Pour exprimer que les proportions d'eau et de vapeur ne changent pas, quand le volume et, par conséquent, la température du mélange varient infiniment peu, sans addition ni soustraction de chaleur, il suffit de faire $dm = o$; il vient alors :

$$cdt + mdr - \frac{mr}{a+t}\,dt = 0,$$

d'où l'on tire :

$$m = \frac{cdt}{\frac{r}{a+t}\,dt - dr};$$

r étant une fonction de la variable t, on a $dr = \frac{dr}{dt}\,dt$. Substituant cette valeur et supprimant le facteur dt commun au numérateur et au dénominateur, on a :

$$m = \frac{c}{\frac{r}{a+t} - \frac{dr}{dt}} = \frac{c\,(a+t)}{r - (a+t)\frac{dr}{dt}}.$$

Or, d'après les expériences de M. Regnault,

$$c = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2,$$

et

$$r = 606{,}5 - (0{,}695\,t + 0{,}00002\,t^2 + 0{,}0000003\,t^3);$$

par conséquent,

$$\frac{dr}{dt} = -(0,695 + 0,00004\,t + 0,0000009\,t^2);$$

portant ces valeurs et remplaçant a par 273, on a :

$$m = \frac{(1 + 0,00004\,t + 0,0000009\,t^2)\ (273 + t)}{796,235 + 0,01092\,t + 0,0002657\,t^2 + 0,0000006\,t^3},$$

formule qui n'est applicable qu'entre les limites de température auxquelles s'étendent les expériences et formules empiriques de M. Regnault. m exprime la fraction pour laquelle la vapeur entre dans le poids total du mélange représenté par l'unité.

Les calculs numériques conduisent aux résultats inscrits dans le tableau suivant :

TEMPÉRATURES en DEGRÉS CENTIGRADES.	PROPORTIONS D'EAU ET DE VAPEUR pour lesquelles une variation de volume infiniment petite, sans addition ni soustraction de chaleur, ne donne lieu à aucune liquéfaction de vapeur ou vaporisation d'eau.	
	VAPEUR.	EAU.
0°	0,343	0,657
50°	0,407	0,593
100°	0,472	0,528
150°	0,539	0,461
200°	0,604	0,396

La proportion de vapeur qui doit exister dans le mélange va en croissant avec la température. L'accroissement de volume étant toujours accompagné d'un abaissement et la diminution de vo-

lume d'une élévation de la température, il en résulte que, si la proportion de vapeur indiquée dans le tableau précédent pour une température donnée est atteinte ou dépassée, la dilatation du mélange, à chaleur constante, sera accompagnée d'une liquéfaction partielle de la vapeur, tandis que sa compression sera accompagnée de la vaporisation partielle de l'eau liquide ou du suréchauffement de la vapeur, dès qu'il ne restera plus d'eau liquide. Le contraire aura lieu, c'est-à-dire que la dilatation aura pour résultat une vaporisation de l'eau liquide et la compression une liquéfaction de la vapeur, quand la proportion de vapeur contenue dans le mélange sera inférieure à celle qui figure au tableau pour la température donnée.

XXXV. Il est extrêmement rare que, dans les machines usitées, la quantité d'eau entraînée par la vapeur sortant du générateur atteigne la proportion nécessaire, d'après le tableau du § précédent, pour que la détente, sans addition ni soustraction de chaleur, ne donne pas lieu à la précipitation d'une partie de la vapeur, au lieu de produire, comme on le croit encore assez généralement, la vaporisation totale ou partielle de l'eau liquide entraînée. La quantité d'eau liquide augmente donc pendant la détente, et cette circonstance a une influence favorable sur l'effet utile de la machine, parce qu'elle augmente la quantité de chaleur convertie en travail mécanique. M. le professeur Zeuner a calculé, d'après ses formules, les quantités de travail que fournit une même quantité de chaleur transmise à la chaudière d'une machine recevant de la vapeur à la pression de 6 atm. et à la température de 152°,9, qui se détend jusqu'à la température de 111°,7, lorsque le piston supporte une contre-pression d'une atm. 1/4, selon que la vapeur est absolument sèche ou chargée d'eau dans la proportion de 1/10 du poids total. Ayant trouvé que le travail obtenu doit être le même dans l'un et l'autre cas, il croit pouvoir en conclure que l'entraînement d'eau par la vapeur n'a aucune influence nuisible dans les machines à détente. M. Hirn fait remarquer que ce jugement est confirmé par plusieurs des expériences faites sous la direction de la Société industrielle de Mulhouse. La question a une importance pratique assez grande pour mériter d'être approfondie.

Les deux exemples suivants montreront la manière de la résoudre dans chaque cas et feront voir la diversité des solutions qu'elle comporte.

Considérons d'abord une machine à haute pression, sans condenseur, qui reçoit de la vapeur à saturation et à 150° sous la pression de 48690^{k},6 par mètre carré, où la vapeur est détendue, sans addition ni soustraction de chaleur, jusqu'à ce que sa température se soit abaissée à 100° et sa force élastique à 10333 kilog. par mètre carré et où cette vapeur est ensuite rejetée dans l'atmosphère, après toutefois qu'on a utilisé une partie de sa chaleur pour porter à 100° la température de l'eau d'alimentation. Nous avons vu, dans les §§ XXX et XXXI, que, si la vapeur arrive dans le cylindre de la machine parfaitement sèche, chaque kilogramme de vapeur dépensée exigera théoriquement une dépense de chaleur de 551$^{cal.}$,84 transmise à l'intérieur de la chaudière, dont 62$^{cal.}$,2414 seront converties en travail mécanique.

Admettons maintenant que cette même machine reçoive de la vapeur entraînant de l'eau liquide dans la proportion de $\frac{30}{100}$ du poids total du mélange et calculons quelles seront, dans ce cas, les quantités de chaleur théoriquement transmise à la chaudière et convertie en travail mécanique, par chaque kilogramme de vapeur mélangée d'eau arrivant dans le cylindre.

Un kilogramme de vapeur humide composé de 0^{k},70 de vapeur et 0^{k},30 d'eau à 150°, sous la pression de 48690^{k},6 par mètre carré, occupera, en négligeant le volume de l'eau liquide, un espace de $0^{m3},3825 \times 0,7 = 0^{m3},26775$. La chaleur qui devra être transmise à l'intérieur de la chaudière, pour constituer ce mélange, en admettant que l'eau d'alimentation soit à la température de 100°, sera exprimée, d'après les formules de M. Regnault, par le nombre :

$$50 + 0,00002 \times \left(\overline{150}^2 - \overline{100}^2\right) + 0,0000003\,(150^3 - 100^3) + $$
$$+ 0,7\left[606,5 - \left(0,695 \times 150 + 0,00002 \times \overline{150}^2 - 0,0000003 \times \times \overline{150}^3\right)\right] = 401^{cal.},51375.$$

Ce sera ce que nous appellerons la chaleur dépensée par kilogramme de vapeur humide.

Le volume se détend lentement jusqu'à la température de 100°, sans addition ni soustraction de chaleur et en exerçant à chaque instant sur le piston une pression égale à la force élastique de la vapeur à l'état de saturation et à la température actuelle. La quantité pondérale de vapeur subsistante à la fin de l'expansion doit être calculée par la formule du § XXX.

$$\int_0^t \frac{cdt}{a+t} + \frac{mr}{a+t} + C = 0.$$

A l'origine de l'expansion, nous avons $t = 150$ et $m = 0{,}70$, ce qui donne :

$$(a') \qquad \int_0^{150} \frac{cdt}{a+t} + 0{,}7 \times \frac{r_1}{a+150} + C = 0.$$

A la fin de l'expansion $t = 100$ et m désignant la quantité de vapeur qui subsiste encore, nous avons :

$$(b') \qquad \int_0^{100} \frac{cdt}{a+t} + \frac{mr_2}{a+100} + C = 0.$$

Retranchant (b') de (a'), il vient :

$$\int_{100}^{150} \frac{cdt}{a+t} + 0{,}7 \times \frac{r_1}{a+150} - \frac{mr_2}{a+100} = 0;$$

d'où

$$m = \frac{a+100}{r_2}\left[\int_{100}^{150} \frac{cdt}{a+t} + 0{,}7 \times \frac{r_1}{a+150}\right]$$

et en substituant les valeurs de $\int_{100}^{150} \frac{cdt}{a+t}$, r_1, r_2 et a dont nous avons déjà fait usage dans le § XXX,

$$m = 0{,}69525\ (0{,}128194 + 0{,}7 \times 1{,}1839) = 0^k{,}6653.$$

La quantité de vapeur condensée pendant l'expansion est donc de 0,70—0,6653=0^k,0347, soit environ 5 pour 100 du poids de la vapeur existante, quand elle a commencé. Le volume d'un kilog. de vapeur à l'état de saturation, à 100° et sous la pression de 10333^k par mètre carré, étant de 1^{m3},646, la vapeur humide occupera, après l'expansion terminée, en négligeant l'eau liquide, un espace de 1^{m3},646×0,6653=1^{m3},0951, qui est au volume primitif dans le rapport de 4,09 à 1. Si la vapeur eût été primitivement sèche, un abaissement de température de 150 à 100° eût exigé que le volume final fût au volume initial dans le rapport un peu moindre de 3,92 à 1.

La chaleur interne de la vapeur, au moment où la détente a commencé, était (voyez le § XXX) :

Pour 0^k,30 d'eau liquide à 150° : 0,30 ×
151,4625. = 45$^{cal.}$,43875
Pour 0^k,70 de vapeur à 150° : 0,70 (606,5 +
0,305 × 150 — 43,9236). . . . . = 425$^{cal.}$,82848

Total. . . . . 471$^{cal.}$,26723

Au moment où la détente est terminée, la chaleur interne de la vapeur humide est :

Pour $0^k,3347$ d'eau liquide à 100° : 0,3347 ×
100,5. . . . . = $33^{cal.},63735$
Pour $0^k,6653$ de vapeur à 100° : 0,6653 (606,5 +
0,305 × 100 — 40,09). . . . . = $396^{cal.},04978$
Total. . . . . $429^{cal.},68713$

La chaleur convertie en travail est donc 471,26725 — 429,68713 = $41^{cal.},5801$. Le travail correspondant est de 424 × 41,5801 = $17629^{k\times m},96$.

Le travail dû à la formation de la vapeur humide qui a pris un volume de $0^{m3},26775$ en exerçant une pression constante de $48690^k,6$ par mètre carré est de : $48690^k,6$ ×
0,26775. . . . . = $13036^{k\times m},91$

Le travail total est donc 17629,96 + 13036,91 = $30666^{k\times m},87$
dont il faut retrancher le travail résistant dû à la contre-pression de l'atmosphère, savoir
10333^k × $1^{m3},0951$. . . . . = $11315^{k\times m},67$

Le travail théorique définitivement obtenu est
donc de $30666^{k\times m},87$ — 11315,67. . . . . . = $19351^{k\times m},20$;
c'est l'équivalent de $45^{cal.},64$. La chaleur transmise à la chaudière étant, ainsi qu'on l'a vu, de $401^{cal.},51375$, le rapport théorique de la chaleur utilisée à la chaleur dépensée est $\frac{45,64}{401,51} = 0,1136$, exactement le même, à la quatrième décimale près, que celui que nous avons trouvé, § XXXI, dans le cas où la machine reçoit de la vapeur complétement dépouillée d'eau à la même température de 150°.

Pour peu que l'on ait suivi avec attention les raisonnements et les calculs qui précèdent, on aura remarqué que l'égalité du rapport de la chaleur convertie en travail à la chaleur dépensée, quand la vapeur d'eau est sèche et quand elle entraîne 30 p. 100 d'eau liquide, provient de causes agissant en sens inverse les unes des autres et dont les effets se compensent mutuellement. Ainsi, quand la vapeur d'eau est sèche, la partie qui se précipite et abandonne la chaleur de vaporisation, pendant la détente, est une fraction plus grande du poids total ; d'un autre côté, l'eau liquide mêlée à la vapeur et qui se refroidit en même temps que celle-ci,

abandonne une partie de l'excès de sa chaleur interne au-dessus de l'eau à 0° à peu près proportionnelle à l'abaissement de sa température et beaucoup plus grande que la partie de la chaleur interne au-dessus de 0° abandonnée par un poids égal de vapeur.

L'allure de la machine sera d'ailleurs très-peu différente, suivant qu'elle reçoit de la vapeur sèche ou de la vapeur chargée d'eau dans la proportion de 30 pour 100 du poids total, si l'on veut que les quantités de chaleur dépensée et de travail moteur réalisé soient les mêmes dans un même espace de temps. Nous avons déjà observé que la détente doit être un peu amplifiée, dans le cas où la vapeur est chargée d'eau. Ainsi il faudra, abstraction faite des espaces nuisibles, intercepter l'admission, lorsque le piston aura parcouru la fraction $\frac{1}{4,09}$ de la course entière, tandis qu'avec la vapeur sèche elle devra être interceptée seulement lorsqu'il en aura parcouru la fraction $\frac{1}{3,92}$. La formation d'un kilogramme de vapeur sèche et à saturation à 150° exige, avons-nous dit, que la chaudière alimentée d'eau à 100° reçoive $551^{\text{cal.}},84$, tandis qu'un kilogramme de vapeur chargée d'eau dans la proportion de 30 pour 100 du poids total n'exige, l'eau alimentaire étant toujours prise à 100°, que $401^{\text{cal.}},51375$ transmises à l'intérieur de la chaudière. Il résulte de là que, pour une même quantité de chaleur transmise à la chaudière, les poids de vapeur chargée d'eau et de vapeur sèche fournis par celle-ci seront entre eux respectivement comme les nombres 551,84 et 401,51375; mais les poids spécifiques de la vapeur humide, l'eau formant les 30 pour 100 du poids total et de la vapeur sèche, sont entre eux sensiblement dans la proportion de 100 à 70; donc les volumes de vapeur chargée d'eau et de vapeur sèche fournis par la chaudière, pour une même quantité de chaleur reçue, seront entre eux dans le rapport de $\frac{551,84}{100}$ à $\frac{401,51375}{70}$, soit, en nombres ronds, de 552 à 574. Si la machine est réglée, comme cela doit être, de manière que le cylindre reçoive $\frac{1}{4,09}$ de la capacité engendrée par la course du piston en vapeur chargée d'eau, et $\frac{1}{3,92}$ de la même capacité en vapeur absolument

sèche, les nombres de coups de piston nécessaires pour dépenser, dans des intervalles de temps égaux, des volumes de vapeur respectivement proportionnels à 552 et 574 de vapeur chargée d'eau et de vapeur sèche, seront entre eux comme $552 \times 4,09 : 574 \times 3,92$, comme 225768 : 225008, c'est-à-dire sensiblement égaux. La seule différence d'allure indiquée par la théorie consiste donc à supprimer un peu plus tôt l'admission et à augmenter très-légèrement la vitesse de la machine, quand elle reçoit de la vapeur chargée d'eau au lieu de vapeur sèche; tout cela dans une mesure trop faible pour être défavorable à l'emploi de la vapeur humide.

Si l'on fait le calcul du travail théorique produit par une machine à détente et à condenseur, dans laquelle la vapeur à 150° chargée d'eau dans la proportion de $\frac{30}{100}$ du poids total se détendrait de 150° à 60° et serait ensuite rejetée dans un condenseur maintenu à la température constante de 50°, on trouve les résultats suivants :

Un kilogramme de cette vapeur humide, occupant un volume de $0^{m^3},26775$ à 150° et sous la pression de $48690^k,6$ par mètre carré avant le commencement de la détente, sera composé, après la détente, de $0^k,368$ d'eau à 60° et de $0^k,632$ de vapeur à 60° et à la pression de $148^{mm},786$ de mercure ou $2022^k,9$ par mètre carré. Le volume occupé par la vapeur après la détente sera de $4^{m^3},855$, lequel est au volume primitif dans le rapport de 18,13 à 1.

La quantité de chaleur interne contenue dans la vapeur, avant la détente, est de. . . . . $471^{cal.},26723$

Après la détente, la quantité de chaleur du mélange formé de $0^k,632$ de vapeur et $0^k,368$ d'eau liquide est de. . . . . $395^{cal.},8489$

La quantité de chaleur convertie en travail mécanique est donc. . . . . $77^{cal.},41833$

Elle équivaut à.	$32825^{k\times m},37$
Ajoutant la quantité de travail due à la formation de la vapeur.	13036 ,91
on a pour la totalité du travail moteur développé.	45862 ,28
dont il faut soustraire, pour le travail résistant produit par la contre-pression du condenseur, $1250^k,6 \times 4,855$.	=6071 ,66
On a donc pour le travail théorique utilisé. . .	$39790^{k\times m},62$

qui équivalent à $93^{cal.},846$.

La chaleur transmise à la chaudière alimentée avec de l'eau à 50°, pour obtenir un kilog. du mélange formé de $0^k,70$ de vapeur à 150° et $0^k,30$ d'eau, est de $500^{cal.},7875$. Le rapport de la chaleur utilisée à la chaleur dépensée est donc de $\frac{93,846}{500,7875} = 0,187$.

Si la machine recevait de la vapeur sèche, qui se détendît entre les mêmes limites de température de 150° à 60° et en surmontant la même contre-pression, le volume, après la détente, serait égal (§ XXXI) à $\frac{6,4591}{0,3825} = 16,89$ fois le volume avant la détente, et le rapport théorique de la chaleur utilisée à la chaleur dépensée serait 0,213, au lieu de 0,187 que nous venons de calculer. L'entraînement d'eau, dans une proportion aussi forte que 30 pour 100 du poids total, est donc nuisible dans les machines où la détente est poussée aussi loin que possible. Il occasionnerait, dans les conditions définies ci-dessus, pour une même quantité de travail mécanique obtenu, une dépense de chaleur et, par conséquent, de combustible supérieure de $\frac{0,213-0,187}{0,187} = 0,14$ à celle qu'exigerait l'emploi de la vapeur sèche. Quant aux allures de la machine, pour qu'elle donnât, dans des temps égaux, des quantités égales de travail, en usant de la vapeur sèche ou de la vapeur chargée d'eau dans la proportion de 30 pour 100 du poids total, elles offriraient les différences suivantes. La détente pour la vapeur humide devrait être plus étendue que pour la vapeur sèche dans le rapport de 18,13 à 16,89, c'est-à-dire que, si elle avait lieu dans un seul cylindre, l'admission devrait être arrêtée lorsque le

piston aurait parcouru la fraction $\frac{1}{16,89}$ de sa course dans le cas de la vapeur sèche, et la fraction $\frac{1}{18,13}$ dans le cas de la vapeur chargée d'eau.

Un kilogramme de vapeur sèche exige une dépense de $551^{cal.},84$ transmises à la chaudière ; un kilogramme de vapeur chargée d'eau, une dépense de $401^{cal.},81$.

Comme les 0,187 de la chaleur sont convertis en travail mécanique dans le cas de la vapeur chargée d'eau, tandis que 0,213 de la même chaleur sont utilisés dans le cas de la vapeur sèche, il faudra que la chaudière qui fournit la vapeur chargée d'eau reçoive $551^{cal.},84 \times \frac{0,213}{0,187} = 551^{cal.},84 \times 1,14 = 629^{cal.},0976$, dans le même intervalle de temps où celle qui fournit de la vapeur sèche ne recevra que $551^{cal.},84$ et émettra un kilogramme de vapeur sèche. Or $629^{cal.},0976$ donneront lieu à la formation de $\frac{629,0976}{401,81} = 1^{kilog.},57$ de vapeur chargée d'eau. Les volumes de vapeur sèche et de vapeur chargée d'eau à dépenser dans un même intervalle de temps seront, en conséquence, respectivement proportionnels à 1×100 et $1,57 \times 70$, c'est-à-dire comme 100 : 109,9. Les volumes de vapeur sèche et humide à dépenser par chaque coup de piston sont d'ailleurs entre eux respectivement comme $\frac{1}{18,13} : \frac{1}{16,89}$, ou comme 16,89 est à 18,13. En conséquence, les nombres des coups de piston dans un temps donné devront être comme $16,89 \times 100 : 18,13 \times 109,9$, ou comme 1 : 1,18, suivant que la machine recevra de la vapeur sèche ou chargée d'eau. La vitesse de marche devra donc être augmentée, dans ce dernier cas, dans le rapport de 100 à 118.

On voit, par ces deux exemples, que l'entraînement d'eau, même en très-forte proportion, par la vapeur n'exerce aucune influence sensible ni sur l'effet utile, ni sur l'allure des machines ordinaires, où la vapeur ne s'étend que dans un espace égal à quatre ou cinq fois son volume primitif. La seule différence notable consiste en ce que, pour un même travail obtenu et une dépense égale de combustible, la chaudière qui fournit de la vapeur chargée d'eau pro-

duit en apparence, non en réalité, une vaporisation plus forte.

Mais l'entraînement d'eau est nuisible dans les machines à très-grande détente, où l'expansion de la vapeur serait de quinze à vingt fois son volume. La présence de l'eau en forte proportion dans la vapeur peut alors accroître la dépense de combustible d'environ 14 pour 100, et exige, en outre, que la vitesse du piston soit augmentée à peu près dans le même rapport.

XXXVI. Nous avons supposé, dans tout ce qui précède, que la vapeur, en augmentant de volume, exerce constamment sur les parois mobiles du vase qui la contient et éprouve de la part de celles-ci une pression égale à la force élastique qu'elle posséderait à l'état statique, en raison de sa température actuelle et de l'état de saturation. Les questions relatives aux cas où cette condition n'est pas satisfaite ne présentent pas plus de difficultés. Si l'on connaît l'état initial et l'état final de la vapeur à saturation, soit pure, soit mêlée d'eau, c'est-à-dire son volume et sa température ou sa pression, on en conclura les quantités totales de chaleur interne qu'elle renferme au commencement et à la fin, et la différence sera l'équivalent calorifique du travail mécanique développé en passant du premier état au second. Inversement l'état initial étant connu, ainsi que le travail mécanique extérieur développé par ou exercé sur la vapeur pendant le changement d'état, on pourra en conclure la quantité de chaleur interne que contient la vapeur, à la suite de ce changement.

Concevons, par exemple, qu'un kilogramme de vapeur humide composé d'un poids m de vapeur et $1 - m$ d'eau liquide à la température t et sous la pression correspondante p soit contenu dans un vase imperméable à la chaleur, lequel sera séparé par une cloison d'un autre vase également imperméable à la chaleur et d'une capacité connue C_r dans l'intérieur duquel existe un vide absolu. On supprime brusquement la cloison qui sépare la vapeur de l'espace vide. La vapeur s'y répand et son volume augmente d'autant, sans qu'il y ait addition ni soustraction de chaleur. On demande quel sera l'état final de la vapeur à la suite de cet accroissement de volume, après que tout mouvement aura cessé dans la masse.

L'expansion de la vapeur, dans les circonstances que nous venons d'indiquer, n'ayant été accompagnée d'aucun travail mécanique extérieur, la quantité de chaleur interne à l'état final devra être exactement égale à la quantité de chaleur interne qui existait dans l'état initial. Or celle-ci était, d'après les formules dont nous avons fait un si fréquent usage :

$$m\left[606{,}5 + 0{,}305\, t - \mathrm{A}pu\right] + (1 - m)\int_0^t c\,dt.$$

Appelant x la quantité pondérale de vapeur et $1 - x$ la quantité d'eau liquide qui existent à l'état final, τ la température et ϖ la pression finales, l'expression de la quantité interne de chaleur sera alors :

$$x\,(606{,}5 + 0{,}305\,\tau - \mathrm{A}\varpi u') + (1 - x)\int_0^\tau c\,dt,$$

et l'on devra avoir :

$$(a)\quad x(606{,}5 + 0{,}305\,\tau - \mathrm{A}\varpi u') + (1 - x)\int_0^\tau c\,dt = m\,(606{,}5 + 0{,}305\,t$$
$$- \mathrm{A}pu) + (1 - m)\int_0^t c\,dt.$$

$\mathrm{A}\varpi u'$ est, d'ailleurs, lié à la température τ par la formule empirique de Zeuner :

$$\mathrm{A}\varpi u' = 30{,}456\ \mathrm{L}.\frac{a + \tau}{100}.$$

Cette valeur étant portée dans l'équation (a), celle-ci contiendra encore deux inconnues, x et τ. Il faut donc une seconde relation pour les déterminer l'une et l'autre. Cette relation résulte de ce que le volume final occupé par la vapeur est égal au volume initial, que nous pouvons calculer avec les données de la question, augmenté de la capacité C de l'espace primitivement vide où la vapeur s'est répandue et de l'excès du volume qu'occupait l'eau li-

quide existante au commencement sur celui qu'elle occupe à la fin, excès qui est, en négligeant la petite dilatation de l'eau liquide, égal à $x - m$ litres, ou $0^{m^3},001\ (x - m)$. Ce volume pourra généralement être négligé, du moins dans une première approximation, par rapport au volume total de la vapeur. Si donc nous appelons V le volume initial de la vapeur à la pression p et à la température t, $C + V$ sera son volume final. Or, le poids de cette vapeur étant x, le volume d'un kilogramme de cette même vapeur serait $(C + V) \times \frac{1}{x}$. Pour chaque valeur de x, la table calculée par M. Zeuner et que nous avons reproduite § XXVI donne les valeurs correspondantes de la température τ, et réciproquement pour chaque valeur de τ la valeur correspondante de $(C + V) \times \frac{1}{x}$ et par conséquent de x, ce qui permet de résoudre l'équation (a) par une suite de tâtonnements. L'exemple suivant éclaircira ce qui précède :

Un kilogramme de vapeur humide formé de $0^k,9$ de vapeur et $0^k,1$ d'eau, le tout à la température de 150° et sous la pression de $48690^k,6$ par mètre carré, occupe un espace qui, en négligeant le volume de l'eau liquide, est égal à $0,9 \times 0^{m^3},3835 = 0,34515$. Imaginons que cette vapeur soit mise brusquement en communication complète avec un espace vide d'un mètre cube d'étendue, dans lequel elle se répand. Quelles seront, sous le nouveau volume de $1^{m^3},34515$, la température, la pression et la composition de l'ensemble en vapeur à l'état de saturation et en eau liquide?

Le second membre de l'équation (a), en y substituant les valeurs numériques qui sont les données de la question, savoir : $m = 0,9$, $t = 150°$, $Apu = 30,456$ L. 4,23 et

$$\int_0^t c dt = 150 + 0,00002 \times \overline{150}^2 + 0,0000003 \times \overline{150}^3 = 151,4625,$$

se réduit à 562,64001. On a, par conséquent :

$$x\left[606,5 + 0,305\,\tau - A\,\pi\,u'\right] + (1 - x)\int_0^\tau c dt = 562,64001.$$

En réunissant les termes du premier membre qui sont multipliés par l'inconnue x, il vient :

$$x\left[606{,}5 + 0{,}305\,\tau - A\pi u' - \int_0^\tau c\,dt\right] + \int_0^\tau c\,dt = 562{,}64001.$$

Or le facteur entre parenthèses qui multiplie x n'est pas autre chose que l'excès de chaleur interne d'un kilogramme de vapeur à saturation et à $\tau°$ au-dessus de l'eau liquide à la même température τ; c'est la quantité qui, dans le tableau calculé par M. le professeur Zeuner et que nous avons reproduit § XXVI, est désignée par la lettre ρ et inscrite dans la colonne verticale 7 du tableau. En désignant par ρ_τ la valeur de ρ correspondante à la température τ, l'équation prend la forme très-simple :

$$x\,\rho_\tau + \int_0^\tau c\,dt = 562{,}64001. \qquad (b)$$

Il s'agit de trouver des valeurs correspondantes de x et de τ qui satisfassent à la fois à l'équation précédente, et à la condition que la température τ soit celle de la vapeur d'eau à saturation, sous un volume spécifique égal à $\frac{1^{m^3},34515}{x}$ (j'appelle volume spécifique le volume d'un kilogramme de vapeur d'eau sèche à l'état de saturation, à la température τ). Or, x étant toujours une fraction, $\frac{1{,}34515}{x}$ est nécessairement plus grand que $1^{m^3},34515$ et *à fortiori* que $0^{m^3},3835$ qui est le volume spécifique de la vapeur d'eau à saturation et à 150°. Comme l'accroissement de ce volume spécifique entraîne un abaissement de la température, il s'ensuit que τ est nécessairement plus petit que 150°, c'est-à-dire que l'expansion a été accompagnée d'un abaissement de température. Or l'équation (b) est satisfaite, lorsque l'on y fait $x = 0^k,9$ et $\tau = 150°$, le volume spécifique de la vapeur à saturation étant alors de $0^{m^3},3835$.

Mais l'intégrale $\int_0^\tau c\,dt$ décroît en même temps que la température ;

il en est de même de la quantité ρ_{τ}, comme le montrent les valeurs successives de ρ inscrites dans le tableau de Zeuner, qui décroissent avec la température. τ étant plus petit que 150°, il faut que la valeur correspondante de x qui satisfait à l'équation (b) soit plus grande que $0^k,9$; d'où l'on voit que l'expansion de la vapeur, dans les circonstances indiquées, est toujours accompagnée d'une vaporisation partielle de l'eau liquide contenue dans l'ensemble. Ainsi la valeur cherchée de l'inconnue x est comprise entre $0^k,9$ et l'unité. Quant à la température τ, elle ne peut être plus élevée que celle qui correspond au volume $1^{m3},34515$. Or l'inspection des valeurs de V inscrites dans la colonne 1 du tableau de Zeuner nous montre qu'aux valeurs $1^{m3},3861$ et $1^{m3},2855$, entre lesquelles se trouve compris $1^{m3},34515$, correspondent respectivement les températures 105°,17 et 107°,50 ; donc la température τ est nécessairement inférieure à 107°,50. D'un autre côté, puisque x est plus grand que $0^k,9$, le volume spécifique de la vapeur à la température cherchée τ est nécessairement plus petit que $\dfrac{1^{m3},34515}{0,9}$ $= 1^{m3},4889$, nombre supérieur à la valeur 1,3861 de V qui correspond à 105°,17 et très-rapproché de $1^{m3},5046$ qui correspond à 102°,68. La température cherchée τ est donc inférieure à 105°,17 et probablement voisine de 102°,68. Nous sommes ainsi conduit à essayer d'abord si la température de 102°,68 ne satisferait pas aux conditions de la question.

A une température $\tau = 102°,68$ correspond le volume spécifique de la vapeur à saturation $1^{m3},5046$. Ce volume spécifique devant être égal à $\dfrac{1,34515}{x}$, la valeur de x correspondante à $\tau = 102°,68$ est $x = \dfrac{1,34515}{1,5046}$. Cette fraction étant inférieure à 0,9, il en résulte que la valeur de x correspondante à $\tau = 102°,68$ est trop petite, que le diviseur 1,5046 par lequel on a divisé 1,34515 pour obtenir x est trop grand et que, par conséquent, la température essayée est trop basse. Ainsi la valeur de τ se trouve resserrée entre 102°,68 et 105°,17. Essayons donc la valeur $\tau = 105$.

Pour $\tau = 105$, on a :

$$\int_0^\tau c dt = 103 + 0{,}00002 \times \overline{103}^2 + 0{,}0000003 \times \overline{103}^3 = 103{,}54\,;$$

$$Apu = 30{,}456 \text{ L. } \frac{273 + 103}{100} = 40{,}3365\,,$$

$$\rho_\tau = 606{,}5 + 0{,}305 \times 103 - 40{,}3365 - 103{,}54 = 494{,}03846\,;$$

l'équation (b) devient, en conséquence,

$$x \times 494{,}03846 + 103{,}54 = 562{,}64001\,;$$

d'où l'on tire :

$$x = \frac{562{,}64001 - 103{,}54}{494{,}03846} = \frac{459{,}10001}{494{,}03846} = 0^{k}{,}9293.$$

Les valeurs précédentes de x et de τ répondront à la question, si le volume spécifique V de la vapeur à saturation et à 103° est égal à $\frac{1{,}34515}{0{,}9293} = 1^{m^3}{,}4475.$

Pour déterminer la valeur de V correspondante à 103°, nous partons de la valeur $Apu = 40{,}3365$. La pression p propre à la vapeur à saturation et à 103° est, d'après les tables de M. Regnault, de 854^millim.^,35 de mercure, ou 11615^k^,79 par mètre carré. On a donc

$$u = \frac{40{,}3365 \times 424}{11615{,}79} = 1^{m^3}{,}4724\,;$$

d'où

$$V = u + 0{,}001 = 1^{m^3}{,}4734\,,$$

nombre plus grand que 1,4475. La valeur $\tau = 103°$ pèche par défaut, puisqu'elle nous conduit à une valeur du volume spécifique de la vapeur qui pèche par excès.

En essayant de la même manière $\tau = 104°$, température à laquelle correspond une pression de $11896^{k}{,}01$ par mètre carré et une valeur de Apu égale à $40^{cal.}{,}41724$, on arrive à l'équation :

$$x \times 493{,}24898 = 458{,}08623\,; \text{ d'où } x = 0^{k}{,}92871.$$

Le volume spécifique V de la vapeur à saturation et à 104°,

calculé d'après les valeurs précédentes de p et de Apu, est :

$$V = \frac{Apu}{Ap} + 0{,}001 = \frac{40{,}41724 \times 424}{11896{,}01} + 0{,}001 = 1^{m^3}{,}4416\,;$$

d'un autre côté, le quotient $\frac{1{,}34515}{0{,}92871} = 1^{m^3}{,}4484$. La valeur $\tau =$ 104° pèche par excès, puisqu'elle nous conduit à une valeur du volume spécifique qui pèche par défaut. La valeur exacte de τ est donc comprise entre 103 et 104 et beaucoup plus rapprochée de 104° ; car les deux nombres 1,4416 et 1,4484 ne diffèrent entre eux que par la troisième décimale, tandis que l'écart est beaucoup plus grand entre les deux nombres 1,4475 et 1,4734.

XXXVII. Si, au lieu de donner l'étendue de l'espace vide dans lequel se répand la vapeur mêlée d'eau liquide, on prenait, au contraire, cette étendue pour l'une des inconnues de la question, en se donnant, soit la température finale, soit la quantité d'eau qui doit être vaporisée à la suite de l'expansion, l'équation (a), ne renfermant plus qu'une seule inconnue x ou τ, serait résolue directement. On calculerait ensuite le volume spécifique V correspondant à la température τ donnée ou calculée et, par conséquent, l'étendue de l'espace vide, comme dans l'exemple suivant :

Un kilogramme de vapeur humide à 150° est composé de $0^k{,}97$ de vapeur et $0^k{,}03$ d'eau. On met brusquement le vase qui renferme cette vapeur en communication facile avec un espace vide. On demande quelle doit être l'étendue de cet espace pour que les 3 décagrammes d'eau soient complétement vaporisés, sans que la vapeur soit surchauffée, et quelle sera alors la température du kilogramme de vapeur à saturation et sèche.

La solution est donnée par l'équation (a) du § précédent où nous devons poser :

$$t = 150^\circ,\ m = 0^k{,}97\,;\ 1 - m = 0^k{,}03\,;\ Apu = 30{,}456 \text{ L. } 4{,}23$$
$$= 43{,}9236$$

et

$$x = 1\,;\ 1 - x = 0.$$

Elle devient, en effectuant les calculs autant que possible :

$$606{,}5 + 0{,}305\,\tau - 30{,}456\ \mathrm{L.}\frac{273+\tau}{100} = 594{,}62048. \quad (a)$$

Pour avoir une première valeur approchée de τ, il suffit de remarquer que $\mathrm{L.}\ \frac{273+\tau}{100} = \mathrm{L.}\,2{,}73 + \mathrm{L.}\left(1+\frac{\tau}{273}\right)$ et que $\frac{\tau}{273}$ étant notablement inférieur à 1, on peut remplacer $\mathrm{L.}\ \left(1+\frac{\tau}{273}\right)$ par le premier terme de son développement en série, c'est-à-dire par $\frac{\tau}{273}$. L'équation se réduit alors à :

$$606{,}5 + \tau\left(0{,}305 - \frac{30{,}456}{273}\right) - 30{,}456\ \mathrm{L.}\ 2{,}73 = 594{,}62048,$$

d'où l'on tire, tout calcul fait : $\tau = 96^\circ{,}21$.

Cette valeur de τ est trop grande, car en prenant le premier terme du développement de $\mathrm{L.}\ \frac{273+\tau}{100}$, au lieu de la valeur exacte de ce logarithme, nous avons substitué au terme soustractif $30{,}456\ \mathrm{L.}\ \frac{273+\tau}{100}$ qui se trouve dans le premier membre de l'équation (a) une valeur trop grande, et l'inspection de l'équation montre que nous avons ainsi augmenté la valeur de τ, qui satisfait rigoureusement à cette équation.

Essayons donc si la valeur $\tau = 96^\circ$ satisfera à l'équation :

On a,

$$606{,}5 + 0{,}305 \times 96 - 30{,}456\ \mathrm{L.}\ \frac{273+96}{100} = 596{,}016;$$

$596{,}016$ étant $> 594{,}62048$, la valeur $\tau = 96^\circ$ est encore trop grande; car il est facile de voir que le premier membre de l'équation (a) varie dans le même sens que τ, tant que $273+\tau$ est supérieur à 100°, comme cela a lieu ici.

Après quelques tâtonnements on trouve que pour $\tau = 90^\circ$ et 89°, on a respectivement,

$$606{,}5 + 0{,}305\,\tau - 30{,}456\ \mathrm{L.}\ \frac{273+\tau}{100} = 594{,}685 \text{ et } 594{,}464.$$

Ces nombres comprenant entre eux 594,62048; donc la valeur cherchée est comprise entre 90° et 89° et plus rapprochée de 90°.

Le tableau de M. Zeuner et la formule empirique : $J = 573,34 + 0,2342\, t$, du même auteur, § XXVI, donnent immédiatement une valeur de la température τ qui diffère fort peu de celle que nous venons de calculer. Le premier membre de l'équation (a) n'est, en effet, autre chose que la valeur de J, correspondante à la température inconnue τ, et qui, d'après M. Zeuner, est donnée par la formule : $J = 573,34 + 0,2342\, \tau$. Quant au second membre de la même équation, si on veut l'exprimer au moyen de la table et des formules de M. Zeuner, il suffit de remarquer qu'il est égal à $0,97 \times \rho_t + \int_0^t c dt$ où ρ_t désigne la valeur de ρ correspondante à la température donnée t de 150°, et où $\int_0^t c dt = \int_0^{150} c dt = 150 + 0,00002 \times \overline{150}^2 + 0,0000003 \times \overline{150}^3 =$ 151,4625. M. Zeuner exprime ρ par la formule empirique $\rho = 575,03 - 0,7882\, t$; on a donc :

$$0,97\, \rho_t + \int_0^t c dt = 594,5585,$$

et, pour déterminer τ, l'équation :

$$573,34 + 0,2342\, \tau = 594,5585;$$

d'où $\tau = 90°,6$, au lieu d'un peu moins de 90° que nous avons obtenu en appliquant les formules mêmes de M. Regnault.

Prenant, pour la température cherchée, la valeur $\tau = 90°$, les tables de M. Regnault donnent, pour la force élastique de la vapeur d'eau à saturation pour cette température, $525^{\text{millim.}},45$ de mercure ou $7144^{k},05$ par mètre carré. Moyennant cette valeur de p, on déterminera le volume spécifique par la formule :

$$V = \frac{30{,}456\ \text{L.}\frac{273+90}{100}}{Ap} + 0{,}001,$$

et l'on trouve $V = 2^{m3},331$.

Le volume primitif de la vapeur humide contenant en poids 97 pour 100 de vapeur et 3 pour 100 d'eau liquide était, en négligeant le volume de l'eau, $0{,}97 \times 0{,}3835 = 0^{m3},372$; l'étendue de l'espace vide avec lequel cette vapeur devra être mise en communication, pour qu'elle passe à l'état de vapeur sèche saturant exactement l'espace total, est donc de $1^{m3},959$. Elle occupe à la fin un volume à peu près égal à 6,27 fois le volume primitif, et sa température est tombée de 150° à 90° à très-peu près.

XXXVIII. Le calcul de la quantité d'eau nécessaire pour la condensation de la vapeur, à sa sortie du cylindre des machines pourvues d'un condenseur, nous offrira une autre application des principes généraux de la théorie mécanique de la chaleur aux mélanges d'eau et de vapeur.

Désignons par t la température de la vapeur au moment où le cylindre qui la renferme est mis en communication avec le condenseur, par m et $1-m$ les proportions pondérales de vapeur et d'eau liquide qui entrent dans sa composition. Soient τ la température fixe ou plutôt la température moyenne que l'on veut entretenir dans le condenseur, et ϖ la pression en kilogrammes par mètre carré. ϖ serait égale à la pression de la vapeur d'eau à l'état de saturation à la température donnée τ, et l'on trouverait sa valeur dans les tables de M. Regnault, si le condenseur ne renfermait pas, avec l'eau et la vapeur, une certaine quantité d'air amené par l'eau injectée elle-même ou qui a pénétré par les joints imparfaitement étanches de l'appareil. Toutefois nous ferons abstraction de cet air dans le calcul des quantités de chaleur internes contenues dans la vapeur et l'eau d'injection qui se mêlent dans le condenseur. Soient t' la température de l'eau d'injection nécessairement inférieure à τ; P la pression atmosphérique en kilogrammes par mètre carré; q le poids cherché de l'eau d'injection à dépenser par chaque kilogramme de vapeur

humide venant de la machine. Nous admettrons que q exprime en même temps le volume de l'eau d'injection en litres, de sorte que $\frac{q}{1000}$ sera son volume en mètres cubes.

Nous ferons les calculs comme si la vapeur venant des cylindres et l'eau d'injection affluaient d'une manière continue et régulière dans le condenseur, d'où la pompe à air extrairait aussi d'une manière continue toute l'eau résultant du mélange de l'eau d'injection et de la vapeur condensée, de telle sorte que la capacité du condenseur occupée par de la vapeur à la température donnée τ, dont la pression ajoutée à celle de l'air raréfié est désignée par ϖ, resterait constante. Nous faisons ainsi abstraction des variations causées dans l'afflux de vapeur et l'extraction de l'eau par la nature du mouvement des pistons du cylindre à vapeur et de la pompe à air, qui doivent amener des variations correspondantes dans la température τ et la pression ϖ, pour lesquelles nous adoptons les valeurs moyennes. Nous devons alors exprimer qu'un kilogramme de vapeur humide à la température t, mêlée à un poids d'eau liquide inconnu q à la température t', doit se réduire à $q+1$ kilogramme d'eau liquide à $\tau°$ et sous la pression ϖ, en tenant compte non-seulement des quantités de chaleur interne de la vapeur et de l'eau venant respectivement du cylindre de la machine et de la bâche avec laquelle communique le condenseur, mais encore des quantités de chaleur équivalentes à la demi-force vive dont sont animées la vapeur et l'eau à leur arrivée dans le condenseur et, par conséquent, aux quantités de travail mécanique qui leur impriment les vitesses respectives d'arrivée.

Appelons J_t la quantité de chaleur interne au-dessus de l'eau à 0° d'un kilogramme de vapeur à saturation à la température t et V_t le volume spécifique correspondant. La quantité de chaleur interne contenue dans un kilogramme de vapeur humide sera :

$$m \times J_t + (1-m)\int_0^t c\,dt,$$

ou, ce qui est la même chose,

$$m\rho_t + \int_0^t cdt,$$

en désignant par ρ_t la chaleur interne du kilogramme de vapeur au-dessus de l'eau liquide à la même température t et sous la même pression. Le volume V de la vapeur mouillée sera, en négligeant le volume de l'eau liquide,

$$V = m\ V_t.$$

J_t, ρ_t et V_t sont données par le tableau ou les formules empiriques de M. Zeuner, § XXVI.

La quantité de chaleur interne contenue dans le poids d'eau q à la température t' est,

$$q \int_0^{t'} cdt.$$

Le volume V ou mV_t de vapeur doit surmonter, pour pénétrer dans le condenseur, la pression π qui y existe ; le piston du cylindre de la machine qui refoule cette vapeur exerce sur elle et éprouve de sa part la même pression π ; le refoulement de la vapeur dans le condenseur exige donc l'application d'un travail externe égal à $\pi V = \pi m V_t$, et la quantité de chaleur équivalente à ce travail $\frac{1}{424} \times \pi m V_t$ s'ajoute à la chaleur interne que possédait la vapeur dans le cylindre, au moment de la mise en communication avec le condenseur.

L'eau d'injection est poussée dans le condenseur par l'excès $P - \pi$ de la pression atmosphérique sur la pression π. Cette pression donne lieu à un travail mécanique égal au produit $\frac{q}{1000} \times (P - \pi)$, qui se transforme en force vive, et cette force vive, en s'éteignant dans le condenseur, donne lieu au développement d'une quantité de chaleur équivalente : $\frac{1}{424} \times \frac{q}{1000}(P - \pi)$.

L'équation qui nous donnera la valeur de q est, en conséquence,

$$m\rho_t + \int_0^t c\,dt + \frac{1}{424}\pi m V_t + q\int_0^{t'} c\,dt + \frac{q}{1000}\times\frac{1}{424}(P-\pi)$$

$$= (q+1)\int_0^{\tau} c\,dt,$$

Comme application numérique prenons :

$$t = 100°,\ m = 0{,}90,\ \tau = 30°,\ t' = 12°;\ P = 10333^k.$$

Les formules empiriques de M. Zeuner nous donnent :

$$\rho_t = 573{,}03 - 0{,}7882 \times 100 = 494{,}21;$$

$$V_t = \frac{30{,}456\,L.\dfrac{273+100}{100}}{Ap} + 0{,}001 = \frac{424 \times 30{,}456\ L.\ 3{,}73}{10333}$$

$$+ 0{,}001 = 1^{mc}{,}646.$$

(Ce nombre se trouve dans le tableau du § XXVI.)

$$\int_0^{100} c\,dt = 100{,}5.$$

On peut prendre :

$$\int_0^{t'} c\,dt = \int_0^{12} c\,dt = 12,$$

et

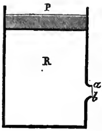
$$\int_0^{\tau} c\,dt = \int_0^{30} c\,dt = 30.$$

La pression de la vapeur d'eau à saturation et à 30° est de

$31^{mm},548$ de mercure, soit 429^k par mètre carré superficiel. π doit avoir une valeur plus grande ; nous supposerons $\pi = 1000^k$. Ces substitutions opérées, l'équation nous donne $q = 28,86$.

Le mode de calcul dont il est fait habituellement usage aurait conduit à l'équation $637 + q \times 12 = (q + 1)\ 30$, d'où $q = 33^k,7$.

XXXIX. Les exemples précédents montrent assez comment les diverses questions relatives aux machines à vapeur alimentées par la vapeur à saturation doivent être abordées et résolues. Nous terminerons en rapportant l'heureuse application faite par M. le professeur Zeuner de la théorie mécanique de la chaleur à l'écoulement des gaz ou des vapeurs, dans l'ouvrage intitulé, *das Locomotiven-Blasrohr* (Zürich, 1863).



Soit un réservoir indéfini R, contenant un fluide, liquide ou gaz, sous une pression constante p_1, qui sera réglée, si l'on veut, par un piston P. Le fluide s'écoule par un orifice ab dans un milieu extérieur où la pression également invariable est égale à p_2. Le fluide, après sa sortie du réservoir, est à la pression p_2 du milieu extérieur et a, par conséquent, subi une variation de volume à laquelle correspond un travail moteur qui, en désignant par p les pressions successives par lesquelles il passe pour arriver de p_1 à p_2, et par v les volumes correspondants d'une certaine quantité déterminée du fluide, un kilogramme par exemple, sera exprimé, pour cette quantité, par l'intégrale définie $\int_{v_1}^{v_2} pdv$, où v_1 et v_2 sont les volumes spécifiques (de l'unité de poids) correspondants aux pressions v_1 et v_2. Le piston mobile P, pendant l'écoulement, est descendu dans le réservoir cylindrique de manière à envahir l'espace délaissé par le volume v_1 de fluide sous la pression p_1 qui s'est écoulé ; de là, un travail moteur exprimé par $p_1\,v_1$. D'un autre côté, le fluide, en

sortant sous le volume final v_2, a dû surmonter la pression p_2 du milieu ambiant, ce qui a donné lieu à un travail résistant égal à $p_2 v_2$.

La demi-force vive du fluide sorti, dont le poids est égal à 1 kilog. et la masse, par conséquent, exprimée par $\frac{1}{g}$, g désignant la gravité, est donc égale à $p_1 v_1 - p_2 v_2 + \int_{v_1}^{v_2} pdv$. En désignant par W la vitesse de sortie, que nous supposons commune à toutes les particules fluides, on a l'équation :

$$\frac{W^2}{2g} = p_1 v_1 - p_2 v_2 + \int_{v_1}^{v_2} pdv. \qquad (1)$$

La vitesse de sortie W ne dépend donc pas seulement des pressions p_1 et p_2 et des volumes spécifiques correspondants v_1 et v_2, mais encore de l'intégrale $\int_{v_1}^{v_2} pdv$, c'est-à-dire de la loi suivant laquelle la pression p, dans le passage de p_1 à p_2, varie avec le volume spécifique v. Or nous savons que cette loi dépend de la température qui peut elle-même varier.

Si le volume du fluide est considéré comme étant invariable, ainsi qu'on peut l'admettre dans le cas des liquides qui sont presque incompressibles et dont la dilatation, pour de petites variations de température, est négligeable, on a $v_2 = v_1$, $dv = o$; le dernier terme du second membre de l'équation (1) disparait, et elle se réduit à :

$$\frac{W^2}{2g} = (p_1 - p_2)\, v_1.$$

Si nous appelons π le poids de l'unité de volume du liquide, nous aurons, d'après la définition, $v_1 \pi = 1$; d'où $v_1 = \frac{1}{\pi}$. La substitution de cette valeur à v_1 nous donne :

$$\frac{W^2}{2g} = \frac{p_1 - p_2}{\pi}. \qquad (a)$$

C'est la formule connue et généralement usitée de l'écoulement des fluides incompressibles, que l'on applique aussi à l'écoulement de l'air et autres gaz permanents, dans le cas où la différence des pressions p_1 et p_2 est très-petite. Mais, dans ce dernier cas, nous savons qu'il existe entre le volume spécifique v, la pression p et la température centigrade t la relation :

$$pv = R\,(a + t),$$

où R est un nombre constant pour chaque gaz et $a = 273$.

La différentiation donne :

$$pdv + vdp = Rdt,$$

équation qui, dans l'hypothèse où le volume spécifique v resterait constant et où, par conséquent, on aurait $dv = o$, se réduit à :

$$vdp = Rdt;$$

d'où $dt = \frac{v}{R}\,dp$. Comme v est supposé constant et égal à v_1, l'intégration s'effectue immédiatement, et nous donne, en désignant par t_1, t_2 les températures respectivement correspondantes aux pressions p_1 et p_2 :

$$t_1 - t_2 = \frac{v_1}{R}\,(p_1 - p_2). \qquad (2)$$

Le gaz ne peut donc sortir par l'orifice d'écoulement sous le même volume spécifique, la même densité qu'il avait dans l'intérieur du réservoir, seul cas dans lequel la vitesse d'écoulement W soit donnée par la formule $\frac{W^2}{2g} = \frac{p_1 - p_2}{\pi}$, que si la température a changé en même temps que la pression, l'abaissement de température $t_1 - t_2$ étant proportionnel à la différence des pressions $p_1 - p_2$. Or la chaleur interne d'un gaz permanent est (§ XVII, chap. II) indépendante de la pression et du volume et dépend de la température seule proportionnellement à laquelle elle varie, de

sorte que, en désignant par U la chaleur interne, par t la température centigrade et par c_1 la chaleur spécifique du gaz à volume constant, on a :

$$dU = c_1 dt;$$

il suit de là que la chaleur interne du gaz, en passant de l'intérieur du réservoir dans le plan de l'orifice d'écoulement, où il est animé de la vitesse W donnée par la formule $\frac{W^2}{2g} = \frac{p_1 - p_2}{\pi}$, a diminué de $c_1 (t_1 - t_2)$, ou en remplaçant $t_1 - t_2$ par sa valeur tirée de l'équation (2), de $\frac{c_1}{R} v_1 (p_1 - p_2)$. Le gaz, n'ayant, d'ailleurs, subi dans son trajet aucun changement de volume, n'a pu ni exercer ni subir aucun travail qui ait donné lieu à une disparition ou à une création de chaleur. La diminution de chaleur ne peut donc être causée que par une soustraction directe de cette même chaleur, et la formule $\frac{W^2}{2g} = \frac{p_1 - p_2}{\pi}$ implique nécessairement cette soustraction.

Si l'on suppose que la température du gaz, dans le trajet qu'il parcourt jusqu'à l'orifice d'écoulement, demeure invariable, on a entre p et v la relation :

$$pv = p_1 v_1 = \text{const.};$$

d'où,

$$p = \frac{p_1 v_1}{v},$$

et

$$\int_{v_1}^{v_2} p dv = p_1 v_1 \ \text{L.} \frac{v_2}{v_1}.$$

La formule générale (1) donne, dans ce cas :

$$\frac{W^2}{2g} = p_1 v_1 - p_2 v_2 + p_1 v_1 \text{L.} \frac{v_2}{v_1},$$

laquelle, à cause de $p_1 v_1 = p_2 v_2$; se réduit à $\frac{W^2}{2g} = p_1 v_1 \text{ L. } \frac{v_2}{v_1}$,

ou encore, en remplaçant $\frac{v_2}{v_1}$ par le rapport $\frac{p_1}{p_2}$, qui lui est égal, et v_1 par $\frac{1}{\pi}$:

$$\frac{W^2}{2g} = \frac{p_1}{\pi} \text{ L. } \frac{p_1}{p_2} \qquad (b)$$

(π est le poids spécifique du gaz sous la pression p_1). Cette formule, dont on fait aussi fréquemment usage, suppose la constance de la température et, par conséquent, l'expansion progressive du gaz, à mesure qu'il passe de la pression p_1 à la pression p_2. Elle implique donc que sa chaleur interne ne subit aucun changement. Mais, comme son expansion depuis le volume v_1 jusqu'au volume v_2 a donné lieu à un travail moteur exprimé par $\frac{p_1}{\pi}$ L. $\frac{p_1}{p_2}$, une quantité de chaleur équivalente A $\frac{p_1}{\pi}$ L. $\frac{p_1}{p_2}$ a nécessairement disparu, et a dû être fournie du dehors pour maintenir la température constante, comme le suppose la formule (b).

Si l'on admet que le gaz, pendant la durée de l'écoulement, ne reçoit ni n'émet aucune chaleur, la pression p et le volume v varieront ensemble (§ XVII, chap. II), de telle sorte qu'on ait : $pv^k = p_1 v_1^k$, k désignant le rapport $\frac{c}{c_1}$ des deux chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant.

L'intégrale $\int_{v_1}^{v_2} p dv$, lorsque l'on y remplace p par $p_1 v_1^k \times \frac{1}{v^k}$, est égale (§ XVIII, chap. II) à :

$$\frac{1}{k-1} p_1 v_1 \left\{ 1 - \frac{v_1^{k-1}}{v_2^{k-1}} \right\}.$$

On a, d'ailleurs, $p_2 v_2^k = p_1 v_1^k$; d'où :

$$p_2 v_2 = p_1 v_1 \times \frac{v_1^{k-1}}{v_2^{k-1}},$$

et

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 = p_1 v_1 \left\{ 1 - \frac{v_1^{k-1}}{v_2^{k-1}} \right\},$$

la formule (1) devient, en y portant les valeurs précédentes :

$$\frac{W^2}{2g} = \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left(1 - \frac{v_1^{k-1}}{v_2^{k-1}}\right). \qquad (c)$$

Elle peut se mettre sous une forme beaucoup plus simple, en y introduisant les températures t_1 et t_2. On a d'abord :

$p_1 v_1 = R(a + t_1)$; $\frac{k}{k-1} = \frac{\frac{c}{c_1}}{\frac{c}{c_1} - 1} = \frac{c}{c - c_1}$; et ayant égard à la relation générale $c - c_1 = AR$ (§ XV, chap. II), $\frac{k}{k-1} = \frac{c}{AR}$. D'ailleurs, ainsi que nous l'avons fait voir (§ XVIII), on a : $1 - \frac{v_1^{k-1}}{v_2^{k-1}} = \frac{t_1 - t_2}{a + t_1}$.

Moyennant ces substitutions, la formule (c) se réduit à :

$$\frac{W^2}{2g} = \frac{c}{A}(t_1 - t_2) \qquad (\alpha)$$

où c désigne la chaleur spécifique du gaz à pression constante, A est l'équivalent calorifique de l'unité de travail, de sorte que $\frac{1}{A} = 424$. La température t_1 peut être facilement mesurée dans le réservoir, aussi bien que la pression p_1. Qnant à la température t_2 qui entre dans la formule (α), on peut la déterminer en fonction des pressions p_1, p_2 et de la température t_1. En effet, entre les trois équations :

$$p_1 v_1 = R(a + t_1);$$
$$p_2 v_2 = R(a + t_2);$$
$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k,$$

on peut éliminer, sans difficulté, v_1 et v_2, et l'on obtient ainsi la relation : $\frac{a + t_2}{a + t_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}$, ou en remplaçant k par le rapport $\frac{c}{c_1}$:

$$\frac{a + t_2}{a + t_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{c - c_1}{c}}. \qquad (\mathfrak{C})$$

Les deux équations (α) et ($\mathfrak{C}$) équivalent à la formule (c), et sont d'un usage plus facile que celle-ci.

Rappelons que le rapport $\frac{c}{c_1}$ est sensiblement le même pour tous les gaz permanents, et égal à 1,41. On a donc aussi pour tous les gaz $\frac{c - c_1}{c} = \frac{\frac{c}{c_1} - 1}{\frac{c}{c_1}} = \frac{0{,}41}{1{,}41} = 0{,}2908$. On a, d'ailleurs, pour l'air atmosphérique, entre les limites des expériences de M. Regnault, $c = 0{,}23754$. Les équations (α) et ($\mathfrak{C}$), en y portant ces valeurs numériques, et y remplaçant $\frac{1}{A}$ par 424, deviennent donc, pour l'air :

$$\frac{W^2}{2g} = 424 \times 0{,}23754\,(t_1 - t_2) = 100{,}717\,(t_1 - t_2);$$

$$273 + t_2 = (273 + t_1) \times \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{0{,}2908}$$

d'où :

$$t_1 - t_2 = (273 + t_1)\left\{1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{0{,}2908}\right\}.$$

Les trois formules (a), (b), (c) donnent, pour $\frac{W^2}{2g}$, des valeurs très-peu différentes, quand les pressions p_1 et p_2 ne diffèrent elles-mêmes que d'une assez petite fraction de p_1. Il en est tout autrement, lorsque la différence des pressions $p_1 - p_2$ se rapproche de p_1, et, dans ce cas, il paraît que la formule (c), ou les équations équivalentes (α) et ($\mathfrak{C}$), donnent des résultats plus rapprochés de la réalité que les deux autres.

XL. La formule (1) du § précédent

$$\frac{W^2}{2g} = p_1 v_1 - p_2 v_2 + \int_{v_1}^{v_2} p\,dv$$

subsiste dans tous les cas et s'applique à tous les fluides, liquides ou gazeux. Dans tous les cas aussi, l'intégrale $\int_{v_1}^{v_2} pdv$ exprime le travail mécanique externe développé par l'unité de poids du fluide, en passant de la pression initiale p_1 et du volume initial v_1 à la pression p_2 et au volume v_2, tandis qu'il exerce sur les particules contiguës et éprouve de leur part une pression variable p constamment égale à sa propre force élastique. Donc une quantité de chaleur équivalente à ce travail et exprimée par $A\int_{v_1}^{v_2} pdv$ a dû disparaître. Or la chaleur disparue s'obtiendra en ajoutant à la chaleur interne que possédait l'unité de poids du fluide, dans son état initial, la chaleur qu'il a reçue du dehors pendant le changement d'état, et retranchant de cette somme la chaleur interne qu'il possède dans son état final, sous la pression p_2 et le volume v_2. Désignant par Q la chaleur reçue du dehors, par U_1 la chaleur interne *initiale*, par U_2 la chaleur interne *finale*, nous aurons $A\int_{v_1}^{v_2} pdv = Q + U_1 - U_2$. La formule (1) peut donc être remplacée par la suivante :

$$\frac{W^2}{2g} = p_1v_1 - p_2v_2 + \frac{Q + U_1 - U_2}{A}. \qquad (1)$$

La chaleur interne U est, pour un corps quelconque, une fonction de la pression p et du volume spécifique v. Toutes les fois donc que la nature de cette fonction nous sera connue, comme elle l'est pour les gaz permanents, entre certaines limites de température, nous pourrons, étant donnés les pressions initiale et finale p_1 et p_2 et les volumes spécifiques correspondants v_1 et v_2, ainsi que la quantité de chaleur Q reçue du dehors pendant le changement d'état, déterminer la vitesse d'écoulement W. Pour la vapeur d'eau à l'état de saturation, comme pour un mélange

de vapeur et d'eau dans des proportions pondérales données, il suffit de connaître la pression p, pour en déduire le volume spécifique v et la chaleur interne U. Ainsi la pression p_1 étant donnée, avec les proportions de vapeur et d'eau qui constituent le mélange primitif, nous pouvons, par cela même, considérer v_1 et U_1 comme connus. D'un autre côté, la pression p_2 étant également donnée, nous savons déterminer les modifications que la composition du mélange de vapeur et d'eau a subies, en se dilatant progressivement depuis la pression p_1 jusqu'à la pression p_2, c'est-à-dire les proportions pondérales de vapeur et d'eau existantes à l'état final sous la pression p_2, dans le cas où il n'y a eu ni addition ni soustraction de chaleur pendant le changement d'état (§ XXVIII et XXIX). Dans le cas donc où l'on a à chaque instant $dQ = 0$, et par conséquent aussi $Q = 0$, ces proportions étant connues, v_2 et U_2 le seront également, et la formule (I) nous donnera la valeur de $\frac{W^2}{2g}$ et de la vitesse d'écoulement W sous la pression p_2.

Indiquons en détail la manière d'opérer. Nous supposons que le fluide, sous la pression p_1, contient, par unité de poids, m_1 de vapeur d'eau et $1 - m_1$ d'eau liquide. Appelant v_1' le volume spécifique de la vapeur saturée et sèche correspondante à la pression p_1, et v_1'' le volume spécifique de l'eau liquide à la température t_1 sous la pression p_1, nous aurons évidemment :

$$v_1 = m_1 v_1' + (1 - m_1) v_1'' = m_1 (v_1' - v_1'') + v_1''.$$

Mais le volume spécifique de l'eau liquide est presque toujours négligeable par rapport à celui de la vapeur ; nous pouvons donc, en désignant par u_1 l'excès $v_1' - v_1''$ du volume spécifique de la vapeur sur celui de l'eau liquide à la même température, poser simplement, toutes les fois que m_1 ne diffère pas beaucoup de l'unité :

$$v_1 = m_1 u_1,$$

et, par suite :

$$p_1 v_1 = m_1 p_1 u_1.$$

p_2 étant donné, la température t_2 correspondante à cette pression et à l'état de saturation est connue. Nous admettons qu'il

n'y a eu ni addition ni soustraction de chaleur, de sorte qu'à chaque instant $dQ=o$. Le mélange gazeux s'étant dilaté depuis la pression p_1 et la température t_1 jusqu'à la pression p_2 et à la température correspondante t_2, en exerçant sur les molécules ambiantes et éprouvant de leur part une pression constamment égale à sa propre force élastique p, l'équation (N) du § XXVIII, dans laquelle on pose $dQ=o$, est applicable, et nous avons, en conséquence,

$$cdt + d(mr) - \frac{mrdt}{a+t} = 0,$$

équation dont l'intégrale est (§ XXIX au commencement) entre les limites t_1 et t_2 :

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{cdt}{a+t} = \frac{m_1 r_1}{a+t_1} - \frac{m_2 r_2}{a+t_2} \qquad (m).$$

J'ai donné, dans le § XXX, la valeur de l'intégrale $\int_{t_1}^{t_2} \frac{cdt}{a+t}$, en prenant pour la chaleur spécifique c de l'eau liquide la formule empirique que M. Regnault a déduite de ses expériences :

$$c = 1 + 0{,}00004\, t + 0{,}0000009\, t^2.$$

c variant, d'ailleurs, très-peu entre les limites des températures auxquelles la vapeur d'eau à saturation est utilisée, on peut la considérer comme constante et l'intégrale $\int_{t_1}^{t_2} \frac{cdt}{a+t}$ se réduit à $c\,\mathrm{L.}\,\frac{a+t_2}{a+t_1}$. L'équation ($m$) devient alors :

$$c\,\mathrm{L.}\,\frac{a+t_2}{a+t_1} = \frac{m_1 r_1}{a+t_1} - \frac{m_2 r_2}{a+t_2} \qquad (n)$$

C'est sous cette forme qu'elle a été donnée pour la première fois par M. Clausius et qu'elle est appliquée par M. Zeuner. Ce dernier adopte pour c la valeur moyenne 1,0224 pour l'eau aux températures où elle existe dans les chaudières ordinaires à haute pression, et la valeur moyenne 1,015 pour les températures voisines de 100°, qui ont lieu dans les chandières dites à basse pression.

Dans les équations (m) et (n), t_1 et m_1 sont des données de la question. La pression du milieu dans lequel s'écoule la vapeur humide étant également donnée, t_2 est la température de la vapeur saturant l'espace sous cette pression. On pourra donc la calculer par les formules empiriques ou la prendre dans les tables de M. Regnault. Les chaleurs de vaporisation de l'eau r_1 et r_2, aux températures respectives t_1 et t_2, seront calculées, soit par la formule :

$$r = 606{,}5 + 0{,}305\,t - (t + 0{,}00002\,t^2 + 0{,}0000003\,t^3),$$

soit par la formule approchée :

$$r = 606{,}5 + 0{,}305\,t - ct;$$

en prenant dans cette dernière $c = 1{,}0224$ ou $c = 1{,}015$, selon que les températures t_1 et t_2 sont plus ou moins élevées par rapport à 100°. L'une ou l'autre de ces équations ne contient donc d'autre inconnne que m_2, et peut servir à la déterminer. Sachant que la vapeur, à sa sortie de l'orifice d'écoulement, renferme par unité de poids m_2 de vapeur et $1 - m_2$ d'eau liquide, nous pouvons calculer U_2, et enfin obtenir $\frac{W^2}{2g}$, en portant les valeurs de U_1, U_2 avec celles de v_1, v_2 dans la formule (I) qui, en raison de $Q = o$, se réduit à :

$$\frac{W^2}{2g} = p_1 v_1 - p_2 v_2 + \frac{U_1 - U_2}{A}. \qquad \text{(II)}$$

Or nous avons fait voir, au commencement de ce paragraphe, que

$$p_1 v_1 = m_1 p_1 u_1;$$

de même

$$p_2 v_2 = m_2 p_2 u_2.$$

Nous savons (§ XXVII) que :

$$U_1 = m_1 \left\{ \int_o^{t_1} cdt + r_1 - Ap_1 u_1 \right\} + (1 - m_1) \int_o^{t_1} cdt,$$

et, en réduisant

$$U_1 = \int_o^{t_1} cdt + m_1 r_1 - m_1 A p_1 u_1;$$

de même

$$U_2 = \int_o^{t_2} cdt + m_2 r_2 - m_2 A p_2 u_2.$$

Ces valeurs étant substituées dans l'équation (II), il vient :

$$\frac{W^2}{2g} = \frac{\int_o^{t_1} cdt - \int_o^{t_2} cdt}{A} + \frac{m_1 r_1 - m_2 r_2}{A} =$$

$$\frac{1}{A} \left\{ \int_{t_2}^{t_1} cdt + m_1 r_1 - m_2 r_2 \right\}.$$

De l'équation (m) on tire :

$$m_2 r_2 = \frac{a + t_2}{a + t_1} \times m_1 r_1 - (a + t_2) \int_{t_1}^{t_2} \frac{cdt}{a + t};$$

portant cette dernière valeur de $m_2 r_2$, on a :

$$\frac{W^2}{2g} = \frac{1}{A}\left\{\int_{t_2}^{t_1} cdt + (a + t_2)\int_{t_1}^{t_2}\frac{cdt}{a+t} + m_1 r_1 \times \frac{t_1 - t_2}{a + t_1}\right\}.$$

Si l'on suppose la chaleur spécifique de l'eau liquide c constante, en lui attribuant la valeur moyenne entre celles qui conviennent aux températures extrêmes t_1 et t_2, on a :

$$\int_{t_2}^{t_1} cdt = c\,(t_1 - t_2);$$

$$\int_{t_1}^{t_2}\frac{cdt}{a+t} = c\,\text{L.}\,\frac{a+t_2}{a+t_1} = -\,c\,\text{L.}\,\frac{a+t_1}{a+t_2},$$

mais $\text{L.}\,\frac{a+t_1}{a+t_2} = \text{L.}\left(1 + \frac{t_1 - t_2}{a+t_2}\right)$.

$\frac{t_1 - t_2}{a + t_2}$, a étant égal à 273, est une assez petite fraction pour que l'on puisse remplacer, très-approximativement, $\text{L.}\left(1 + \frac{t_1 - t_2}{a+t_2}\right)$, par le premier terme de son développement en série, c'est-à-dire par $\frac{t_1 - t_2}{a+t_2}$. On peut donc écrire :

$$\int_{t_1}^{t_2}\frac{cdt}{a+t} = -\,c\,\frac{t_1 - t_2}{a+t_2},$$

$$\text{et}\ (a+t_2)\int_{t_1}^{t_2}\frac{cdt}{a+t}=-c\,(t_1-t_2).$$

$$\text{Donc}\int_{t_2}^{t_1}cdt+(a+t_2)\int_{t_1}^{t_2}\frac{cdt}{a+t}$$ est très-approximativement égal à o, et la valeur de $\frac{W^2}{2g}$ prend la forme simple :

$$\frac{W^2}{2g}=\frac{1}{A}\,m_1 r_1\,\frac{t_1-t_2}{a+t_1}. \qquad \text{(III)}$$

Prenons un exemple numérique. — Que le réservoir R contienne de la vapeur à saturation et parfaitement sèche à la pression constante de 7 atmosphères, soit 5320 millim. de mercure ou 72338 kilog. par mètre carré superficiel. On aura, dans ce cas, $m_1=1$, et, d'après le tableau de M. Zeuner, donné au § XXVI, $t_1=165°,34$. La chaleur de vaporisation correspondante r_1 peut être calculée, au moyen de la formule :

$$r_1=606{,}5+0{,}305\times 165{,}34-\left(165{,}34+0{,}00002\times\overline{165{,}34}^2-0{,}0000003\times\overline{165{,}34}^3\right),$$

ou tirée du même tableau en ajoutant les valeurs numériques de ρ et de Apu inscrites dans les colonnes verticales 7 et 5 de ce tableau, dans la ligne horizontale correspondante à la pression donnée de 7 atmosphères. Le calcul par la formule empirique de M. Regnault donne $r_1=489{,}686$; le tableau de Zeuner donne $r_1=489{,}718$. La différence est insignifiante, et nous pouvons prendre $r_1=489{,}7$.

Si la vapeur s'écoule par un orifice dans l'air extérieur, sous une pression barométrique d'une atmosphère, 760 millim. de mercure, nous aurons $t_2=100°$.

En portant ces valeurs dans la formule approchée, et y remplaçant $\frac{1}{A}$ et a par leurs valeurs numériques respectives 424 et 273, nous trouvons :

$$\frac{W^2}{2g} = 424 \times 489,7 \times \frac{65,34}{438,34} = 30950,24.$$

Si l'on remplace g par la valeur 9,8088, on trouve, en effectuant les derniers calculs, pour la vitesse W avec laquelle le fluide gazeux franchit le plan de l'orifice d'écoulement, où sa pression est supposée réduite à la pression extérieure d'une atmosphère :

$$W = 779^m,21 \text{ par seconde.}$$

Quelle est la composition, en vapeur et en eau liquide, du fluide gazeux qui traverse l'orifice d'écoulement, et quel est son poids spécifique ? La réponse à ces questions dépend de la valeur de m_2, qui est fournie par l'équation (m), ou, au degré d'approximation auquel nous nous arrêtons, par l'équation (n), dans laquelle nous remplacerons encore L. $\frac{a + t_2}{a + t_1}$ par le premier terme de son développement en série, c'est-à-dire par $\frac{t_2 - t_1}{a + t_1}$, et c par la chaleur spécifique moyenne de l'eau liquide entre $t_2 = 100°$ et $t_1 = 165°,34$, qui est, à peu près, 1,02. Moyennant cela, et en y posant aussi $m_1 = 1$, l'équation (n) se réduit à :

$$1,02 \times \frac{t_2 - t_1}{a + t_1} = \frac{r_1}{a + t_1} - \frac{m_2 r_2}{a + t_2};$$

d'où :

$$m_2 = \frac{a + t_2}{a + t_1} \times \frac{1}{r_2}\left[r_1 + 1,02\,(t_1 - t_2)\right];$$

r_2 est la chaleur de vaporisation de l'eau sous la pression d'une atmosphère, à la température de 100°.

La formule empirique de M. Regnault nous donne $r_2 = 657 - 100,5 = 556,5$; du tableau de Zeuner, § XXVI, on déduit :

$r_2 = 40{,}092 + 496{,}21 = 536{,}302$. Adoptant la première valeur $r_2 = 536{,}5$, et introduisant les autres valeurs numériques données ou déjà calculées, savoir :

$$t_1 = 165{,}34;\ t_2 = 100;\ r_1 = 489{,}7, \text{ et } a = 273,$$

on trouve :

$$m_2 = \frac{373}{438{,}34} \times \frac{1}{536{,}5} \times \left[489{,}7 + 1{,}02 \times 65{,}34\right] = \frac{207517{,}3564}{235169{,}41} = 0{,}8824.$$

C'est-à-dire que la vapeur, qui était sèche à la température de 165°,34, lorsqu'elle arrive à la pression d'une atmosphère, est transformée en un mélange de vapeur et d'eau qui contient par kilogramme $0^k{,}88245$ de vapeur et $0^k{,}1176$ d'eau liquide à la température commune de 100°. Désignant par V le volume du kilogramme (volume spécifique) de la vapeur d'eau à l'état de saturation à la température de 100°, nous trouvons par le calcul connu, ou dans le tableau de Zeuner (colonne verticale 10, sur la ligne horizontale correspondante à une atmosphère de pression), $V = 1^{m3}{,}646$. Le volume spécifique de l'eau liquide à 100° étant considéré comme égal à $0^{m3}{,}001$, en négligeant la dilatation de l'eau, nous aurons évidemment pour le volume spécifique de la vapeur humide V_2, au moment où elle traverse le plan de l'orifice d'écoulement :

$$V_2 = 0{,}8824 \times 1{,}646 + 0{,}1176 \times 0{,}001 = 1^{m3}{,}4525.$$

Le poids spécifique du fluide est, en conséquence, $\frac{1}{V_2} = \frac{1}{1{,}4525}$ $= 0{,}6885$.

Ω désignant donc la section plane, exprimée en mètres carrés, de l'orifice par laquelle s'écoule la vapeur humide en filets dont nous supposons la direction perpendiculaire à cette section, abstraction faite de tout effet de contraction, le poids du fluide débité par seconde, exprimé en kilogrammes, sera :

$$\Omega \times W \times 0{,}6885 = \Omega \times 779{,}21 \times 0{,}6885 = 536{,}486 \times \Omega.$$

C'est-à-dire que le débit, par chaque centimètre carré de l'orifice d'écoulement, sera de $\frac{536^{k},486}{10000} = 53^{\text{grammes}},6$ par seconde.

Les considérations et équations précédentes sont applicables à l'écoulement de la vapeur sortant d'une chaudière remplie seulement en partie d'eau, et dont le reste est occupé par la vapeur maintenue à une pression constante par l'action du foyer. Dès que la vapeur humide a franchi l'orifice et pénétré dans l'atmosphère, le jet se dilate, la vitesse W diminue; l'extinction graduelle de la force vive due à cette vitesse amène une création de chaleur équivalente qui détermine la vaporisation des particules d'eau, si bien qu'à une petite distance de l'orifice on n'a plus qu'un jet élargi de vapeur parfaitement sèche et transparente, à laquelle on peut exposer la main sans en être brûlé.

XLI. La formule (I) et la méthode de calcul exposées dans le § XL s'appliquent sans difficulté à l'écoulement des liquides à une température élevée; cette application conduit à des résultats que M. Zeuner a signalés dans un mémoire intitulé : *Uber den ausfluss von Dæmpfen und hocherhitzten Flüssigkeiten*, etc. (Zürich, 10 janvier 1864). Supposons que de l'eau à la température de 159°,22 soumise à la pression de sa propre vapeur, qui sera de 6 atmosphères ou 62004 kilog. par mètre carré (tableau du § XXVI), s'écoule dans l'air par un orifice pratiqué en un point de la paroi d'une chaudière situé au-dessous du niveau de l'eau; que, pendant la durée de cet écoulement, la pression de la vapeur dans la chaudière soit maintenue constante et que la pression de l'air extérieur reste invariablement égale à 10334 kilog. par mètre carré; la vitesse de l'écoulement, dans la section où la pression du mélange d'eau et de vapeur sera devenue égale à la pression extérieure, sera donnée par la formule (I) :

$$\frac{W^2}{2g} = p_1v_1 - p_2v_2 + \frac{Q + U_1 - U_2}{A}.$$

Nous connaissons les pressions p_1 et p_2 qui sont données et respectivement égales à 62004 et 10334 kilogrammes. Le volume v_1 est ici celui du kilogramme d'eau liquide à 159°,22 de température

et sous la pression correspondante de 62004 kilog.; il diffère assez peu de celui de l'eau à la température de 3 ou 4°, pour qu'on puisse négliger la dilatation et prendre $v_1 = 0^{mc},001$. Nous admettons que, pendant le passage de la pression intérieure p_1 à la pression extérieure p_2, le fluide sortant de la chaudière, qui sera un mélange d'eau et de vapeur dans des proportions à déterminer, ne reçoit ni n'émet aucune chaleur; nous devons, par conséquent, poser $Q = 0$, et nous ferons usage, pour déterminer la proportion pondérale m_2 de vapeur d'eau contenue dans un kilogramme du mélange d'eau et de vapeur qui s'écoule avec la vitesse W, de l'équation (m) du § XXXIX, laquelle, à cause de $m_1 = o$, se réduit ici à :

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{cdt}{a+t} = -\frac{m_2 r_2}{a+t_2} \qquad (a)$$

Les limites de l'intégrale du premier membre sont $t_1 = 159°,22$, $t_2 = 100°$. En prenant, avec M. Regnault, la chaleur spécifique de l'eau :

$$c = 1 + 0,00004t + 0,0000009t^2,$$

et substituant à a le nombre 273, le calcul donne (§ XXX) :

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{cdt}{273+t} = 1,0561561 \text{ L. } \frac{373}{432,22} + 0,0002037 \times 59,22 -$$
$$- 0,00000045 \times 15351 = -0,150358.$$

r_2, chaleur de vaporisation de l'eau à la température $t_2 = 100°$, est égal à :

$$606,5 + 30,5 - 100,5 = 536,5.$$

$\frac{r_2}{a+t_2} = \frac{536,5}{373} = 1,438$: l'équation (a) nous donne donc pour m_2 :

$$m_2 = \frac{0,150358}{1,438} = 0,1046\,;$$

c'est-à-dire que le jet sortant de la chaudière, au moment où il est arrivé à la pression extérieure, est un mélange d'eau et de vapeur à la température commune de 100°, et composé de $0^k,1046$ de vapeur et $0^k,8954$ d'eau.

On a maintenant tous les éléments nécessaires pour déterminer le volume spécifique v_2 et la chaleur interne U_2 de l'unité de poids du mélange d'eau et de vapeur qui sort de la chaudière. Le volume spécifique de la vapeur d'eau à 100° et sous la pression d'une atmosphère étant de $1^{mc},646$, on a, en négligeant la dilatation de l'eau de 0° à 100° :

$$v_2 = 0,1046 \times 1,646 + 0,001 \times 0,8954 = 0^{mc},17307.$$

La chaleur interne du kilogramme de vapeur d'eau à saturation et à 100° est (tableau du § XXVI) de 596,76 unités au-dessus de la chaleur de l'eau à 0°.

La chaleur interne de l'eau liquide à la température de 100° est, en négligeant la petite quantité de travail mécanique due à l'expansion de l'eau liquide entre 0° et 100° sous la pression d'une atmosphère, de 100,5 unités au-dessus de la chaleur de l'eau à 0°. Nous avons, en conséquence :

$$U_2 = 0,1046 \times 596,76 + 0,8954 \times 100,5 = 152,4088.$$

Nous avons, d'ailleurs, pour la chaleur interne de l'eau liquide à la température de 159°,22 :

$$U_1 = 159,22 + 0,00002 \times \overline{159,22}^2 + 0,0000003 \times \overline{159,22}^3 = \\ = 160,938$$

La substitution des valeurs numériques connues ou précédemment déterminées dans la formule, savoir :

$$p_1 = 62004 ; v_1 = 0,001 ; p_2 = 10334 ; v_2 = 0,17307 ; Q = 0,\ U_1 = \\ = 160,938 ;$$
$$U_2 = 152,4088 ; g = 9,8088 ; A = \frac{1}{424}$$

nous donne en définitive :

$$W = 192,54.$$

Si nous désignons par Ω l'aire de l'orifice d'écoulement, ou, plus exactement, de cette section de la veine fluide où la pression est devenue égale à celle de l'atmosphère extérieure, exprimée en mètres carrés, le volume de fluide, mélange d'eau liquide et de vapeur, sorti dans l'unité de temps, sera exprimé en mètres cubes par le produit $W\Omega$, et son poids en kilogrammes par $\frac{W\Omega}{v_2}$, ou, en remplaçant W et v_2 par leurs valeurs numériques déterminées ci-dessus, par $\frac{192,54}{0,17307}\,\Omega = 1112,49\,\Omega^{\text{kilog.}}$

Si l'eau à la température de 159°,22, en franchissant l'orifice d'écoulement et passant de la pression de 6 atm. à une atmosphère, se comportait comme de l'eau à la température ordinaire, conservait sensiblement son volume, et ne subissait qu'une vaporisation négligeable, les formules ordinaires, ou la formule $\frac{W^2}{2g} = p_1 v_1 - - p v_2 + \frac{Q + U_1 - U_2}{A}$, dans laquelle il faudrait faire $Q = 0$; $U_2 = U_1$; $v_1 = v_2 = 0,001$; $p_1 = 62004$ et $p = 10334$, nous donneraient pour la vitesse W :

$$W = \sqrt{51,67 \times 19,6176} = 31^{\text{m}},838\,;$$

et pour le poids, exprimé en kilogrammes, de l'eau écoulée dans une seconde de temps, Ω désignant toujours la section de l'orifice ou plutôt la section de la veine liquide où la vitesse est W :

$$\frac{31,838}{0,001} \times \Omega = 31838\,\Omega.$$

On voit que la vitesse d'écoulement serait plus de six fois moindre et la quantité pondérale du fluide écoulé dans un même temps près de 32 fois aussi grande que ne l'indique la formule déduite de la théorie mécanique de la chaleur, et dans laquelle on tient compte de la vaporisation considérable qui a lieu à mesure que l'eau se trouve soumise à une pression progressivement décroissante de 6 atm. à une atmosphère. Il est vrai que les valeurs à attribuer à la section Ω peuvent, pour un orifice de grandeur et de forme données dans la paroi du vase, être assez différentes suivant

que l'écoulement est accompagné ou non d'une abondante vaporisation.

Considérons maintenant des pressions dans la chaudière, très-éloignées de celle de 6 atmosphères, toutes choses restant égales d'ailleurs. Supposons d'abord la pression intérieure égale à 2 atmosphères seulement, ou 20668 kilog. par mètre carré. La température correspondante t_1 sera de 120°,60. p_2 étant toujours supposé égal à 10334 et t_2 à 100°, on a l'intégrale :

$$\int_{120,60}^{100} \frac{cdt}{273+t} = -\ 0,054584.$$

$\frac{r_2}{a+t_2}$ est toujours égal à 1,438, et l'équation (a) nous donne :

$$m_2 = \frac{0,054584}{1,438} = 0,03796.$$

Le jet sortant de la chaudière est donc composé de $0^k,03796$ de vapeur et $0^k,96204$ d'eau liquide. Son volume spécifique v_2 est donc :

$$v_2 = 0,03796 \times 1,646 + 0,001 \times 0,96204 = 0^{mc},0634.$$

Nous avons :

$$U_2 = 0,03796 \times 596,76 + 0,96204 \times 100,5 = 119,338;$$
$$U_1 = 120,60 + 0,00002 \times \overline{120,60}^2 + 0,0000003 \times \overline{120,60}^3 =$$
$$= 121,417;\ U_1 - U_2 = 2,079.$$

La substitution des valeurs précédentes dans la formule nous donne :

$$\frac{W^2}{2g} = 20668 \times 0,001 - 10334 \times 0,0634 + 424 \times 2,079 =$$
$$= 246,9884;$$

et enfin :

$$W = \sqrt{19,6176 \times 246,9884} = 69,6082.$$

La quantité pondérale de fluide qui sortira de la chaudière dans l'unité de temps par un orifice de Ω mètres carrés sera .

$$\frac{W\Omega}{v_2} = \frac{69,6082}{0,0634}\,\Omega = 1097,92\,\Omega^k.$$

Si nous supposons maintenant la pression dans la chaudière égale à 12 atmosphères ou 124008 kilogrammes par mètre carré, à laquelle correspond la température $t_1 = 188°,41$, toutes choses restant égales d'ailleurs, nous trouvons, en effectuant les mêmes calculs :

$$m_2 = 0^k,1516;$$

$$v_2 = 0,1516 \times 1,646 + 0,001 \times 0,8484 = 0,250382;$$

$$U_2 = 0,1516 \times 596,76 + 0,8484 \times 100,5 = 175,733;$$

$$U_1 = 188,41 + 0,00002 \times \overline{188,41}^2 + 0,0000003 \times \overline{188,41}^3 =$$
$$= 191,1264;$$

$$U_1 - U_2 = 15,3934;$$

$$\frac{W^2}{2g} = 124008 \times 0,001 - 10334 \times 0,250382 + 424 \times 15,3934 =$$
$$= 4063,3620;$$

et, enfin,

$$W = \sqrt{19,6176 \times 4063,3620} = 282^m,33.$$

La quantité pondérale de fluide qui sortira de la chaudière dans une seconde sera :

$$\frac{W\Omega}{v_2} = \frac{282,33}{0,250382}\,\Omega = 1127,59\,\Omega^k.$$

On voit que, pour des pressions de 2, 6 et 12 atmosphères dans la chaudière, les vitesses W du fluide sortant sont respectivement $69^m,61$, $192^m,54$ et $282^m,33$, et les quantités pondérales de fluide écoulé dans l'unité de temps proportionnelles respectivement aux nombres 1097,92, 1112,49 et 1127,59.

Ces derniers nombres vont en croissant avec les pressions dans la chaudière; mais ils augmentent si peu pour des pressions qui varient pourtant dans le rapport de 2 à 12 ou 1 à 6, qu'on pourrait, en pratique, considérer la quantité pondérale de fluide qui

jaillit par l'orifice d'écoulement comme indépendante de la pression dans la chaudière, entre les limites de 2 et de 12 atmosphères, résultat très-remarquable, et qui, s'il est confirmé par l'expérience, fournira une nouvelle preuve, *à posteriori*, de l'exactitude des principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur.

XLII. Je reviens, avant de quitter ce sujet, à l'écoulement des gaz qui suivent exactement les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Si nous désignons respectivement par t_1 et t_2 les températures correspondantes aux pressions p_1, p_2 et aux quantités de chaleur internes U_1 et U_2, nous avons :

$$p_1 v_1 = R\ (a + t_1);\ p_2 v_2 = R\ (a + t_2);\ U_1 - U_2 = c_1\ (t_1 - t_2),$$

c_1 désignant la chaleur spécifique à volume constant.

Substituant ces valeurs dans la formule générale $\frac{W^2}{2g} = p_1 v_1 - p_2 v_2 + \frac{Q + U_1 - U_2}{A}$, celle-ci devient :

$$\frac{W^2}{2g} = \frac{AR\ (t_1 - t_2) + Q + c_1\ (t_1 - t_2)}{A},$$

et, en vertu de la relation $AR = c - c_1$, § (XV),

$$\frac{W^2}{2g} = \frac{c\,(t_1 - t_2) + Q}{A}. \qquad (a)$$

L'équation précédente entre la vitesse finale d'écoulement d'un gaz permanent, la température t_1 qu'il possédait dans l'espace où il était primitivement à l'état de repos, la température finale t_2 à laquelle il est arrivé à son passage par l'orifice d'écoulement et la quantité de chaleur Q que chaque unité de poids de ce gaz a reçue dans le trajet du réservoir à l'orifice, subsiste en tous cas et indépendamment des frottements et autres résistances passives que le gaz a eu à surmonter dans ce trajet. En effet, si ces frottements et résistances passives ont donné lieu, par chaque unité de poids, à un travail résistant F, la demi-force vive $\frac{W^2}{2g}$ sera diminuée

d'autant, et l'on devra, par conséquent, introduire le terme — F dans le second nombre de l'équation (a). Mais le travail résistant F sera accompagné du développement d'une quantité de chaleur équivalente, exprimée par A F, laquelle s'ajoutera, dans le second membre de la même équation, à la chaleur Q reçue de l'extérieur. Ceci introduira donc dans la valeur de $\frac{W^2}{2g}$ un terme additif $\frac{AF}{A}$ précisément égal numériquement au terme soustractif — F et le fera disparaître. Ainsi, lorsqu'on suppose que l'écoulement a lieu, sans addition ni soustraction de chaleur, de sorte que l'on ait $Q=0$, l'équation (a) se réduit à $\frac{W^2}{2g}=\frac{c}{A}(t_1-t_2)$ à laquelle nous sommes parvenu, en suivant une voie différente, dans le § XXXIX, dans l'hypothèse que le gaz ne subit, en passant d'une vitesse nulle à la vitesse W, aucune résistance passive. La même relation subsiste dans tous les cas entre la vitesse W et l'excès $t_1 - t_2$ de la température initiale sur la température finale, quelles que soient la forme de l'orifice ou ajutage, la longueur du tuyau qui le précède et autres causes qui peuvent occasionner des résistances au mouvement. Ces circonstances influeront à la fois sur la vitesse W et la différence $t_1 - t_2$ des températures, lesquelles augmenteront ou diminueront ensemble, de telle sorte que la demi-force vive $\frac{W^2}{2g}$ restera toujours dans le même rapport avec l'abaissement de la température $t_1 - t_2$.

Si le gaz, dans son trajet, s'élève ou s'abaisse d'une hauteur verticale H assez considérable pour qu'on doive tenir compte de l'action de la gravité, il faudra introduire dans la formule générale le travail moteur ou résistant dû à cette action pour une unité de poids du gaz, et la formule ainsi complétée devient :

$$\frac{W^2}{2g}=\frac{Q+c\ (t_1-t_2)}{A}\pm H=\frac{Q+c\ (t_1-t_2)\pm AH}{A}, \qquad (m)$$

le signe + ou le signe — devant être pris, suivant que le gaz s'est élevé ou abaissé en passant du réservoir à l'orifice d'écoulement.

Concevons, par exemple, un espace très-grand renfermant de l'air à la température t_1 entretenue constante, et que cet espace

soit surmonté d'une cheminée verticale de hauteur H, débouchant dans une région supérieure de l'atmosphère. Supposons que les pressions, dans le grand espace considéré et au sommet de la cheminée, soient telles qu'il s'établisse un courant ascendant par celle-ci ; que l'espace diminue à mesure qu'il se vide d'air, ou que l'air sortant y soit remplacé à mesure par une quantité d'air égale en poids et en volume, à la même température par conséquent, et qu'enfin les parois de la cheminée soient imperméables à la chaleur et qu'aucune chaleur ne soit ni reçue ni émise par le courant d'air durant son ascension. La formule (m) nous donnera alors la relation entre la vitesse W de l'air à sa sortie de la cheminée et l'excès de la température t_1 sur la température t_2 avec laquelle il sort, en y faisant $Q = 0$ et adoptant le signe — devant le terme A H. Cette relation sera donc :

$$\frac{W^2}{2g} = \frac{c(t_1 - t_2) - AH}{A}.$$

Pour que la valeur de W ne soit pas imaginaire, c'est-à-dire pour que le courant s'établisse, il faut que l'abaissement de température $t_1 - t_2$ soit supérieur à $\frac{A}{c}$ H : remplaçant A par $\frac{1}{424}$ et c par la chaleur spécifique de l'air 0,2375, on voit que $t_1 - t_2$ doit être plus grand que $\frac{H}{100,7}$. Ainsi, pour un courant ascendant par une cheminée verticale de 600 mètres de hauteur, par exemple, l'abaissement de température de l'air depuis la base inférieure de la cheminée jusqu'à son sommet serait nécessairement de plus de 5°,958. Mais cet abaissement de température n'augmente que fort peu, pour des vitesses de l'air déjà assez grandes Ainsi, en admettant que l'air s'écoule avec une vitesse de 10 mètres par seconde, qui est déjà considérable, $\frac{W^2}{2g}$ est seulement égal à $\frac{100}{19,6176} = 5,097$, et l'abaissement de température, dans le trajet d'une cheminée de 600 mètres de hauteur, sera $t_1 - t_2 = \frac{605,097}{100,7}$

$= 6°,008$, au lieu de $5°,958$, qui correspond au cas d'une vitesse nulle ou plutôt extrêmement petite.

Il est facile de s'assurer que, dans les circonstances ordinaires de la pratique, l'abaissement de température ne peut modifier sensiblement les lois de l'écoulement des gaz dans les tuyaux de conduite; qu'il est permis, par conséquent, d'en faire abstraction et de continuer à appliquer les formules connues qui supposent l'invariabilité de la température dans tout le parcours.

Des vapeurs à l'état surchauffé.

XLIII. Les notions expérimentales que nous possédons sur les propriétés physiques des vapeurs à l'état surchauffé ne suffisent pas pour établir une théorie spéciale au point de vue mécanique.

Rappelons d'abord ce qui a été exposé au commencement de ce chapitre et du précédent. Aucune substance gazeuse ne suit exactement les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, dont l'ensemble est exprimé par l'équation :

$$\frac{pv}{p_0 v_0} = \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_0}, \tag{1}$$

où p_0, v_0, t_0 désignent la force élastique, le volume et la température d'une masse déterminée de gaz, p, v, t les valeurs simultanées des mêmes éléments pour la même masse de gaz, et α un nombre regardé comme invariable et indépendant de la nature du gaz, des températures t et t_0, aussi bien que des volumes corrélatifs v et v_0. Si la température ne change pas, on aura dans l'équation (1) $t = t_0$ et, par conséquent, $pv = p_0 v_0$. C'est en cela que consiste la loi de Mariotte. Si le volume primitif v_0 est réduit à moitié par exemple, la force élastique p_0 doit augmenter dans le rapport inverse, c'est-à-dire être doublée. Or, pour toutes les substances gazeuses, l'hydrogène excepté, dans les limites fort étendues des expériences de M. Regnault, le rapport $\frac{pv}{p_0 v_0}$ est inférieur à l'unité, lorsque v est plus petit

que v_0. Si le volume v_0 est réduit de moitié, de telle sorte que $v = \frac{v_0}{2}$, la pression p_0 n'est pas tout à fait doublée, et l'on a $p < 2p_0$. Le produit pv, la température demeurant constante, diminue donc en même temps que v. Cette diminution, peu considérable pour l'air, l'oxyde de carbone et le deutoxyde d'azote que l'on n'est pas encore parvenu à liquéfier, est beaucoup plus marquée pour l'acide carbonique, le protoxyde d'azote, l'acide sulfureux, l'ammoniaque, le cyanogène, qui sont bien évidemment des vapeurs surchauffées, dans les conditions de pression et de température où ils existent habituellement dans nos laboratoires. Sa marche devient de plus en plus rapide, à mesure que la pression se rapproche de celle qui déterminerait la liquéfaction de la substance à la température de l'expérience. La liquéfaction n'a pas lieu, d'ailleurs, subitement, et les parois du vase qui renferme la substance gazeuse se couvrent de gouttelettes liquides, bien avant que la force élastique cesse d'augmenter par la diminution croissante du volume, ainsi que cela aurait lieu si l'on avait atteint le point de saturation.

L'hydrogène se comporte tout autrement que l'air et les autres gaz. Pour une réduction du volume à moitié $\left(v = \frac{v_0}{2}\right)$, la pression est un peu plus que doublée (p surpasse un peu $2p_0$). En laissant de côté ce dernier gaz, nous résumerons ce qui précède, en disant que, pour une substance gazeuse quelconque prise à une température déterminée et qui reste constante, le produit de la force élastique ou de la pression par le volume diminue à mesure que la pression augmente; que cette diminution continue et même devient plus rapide à mesure que la pression se rapproche de celle qui déterminerait un commencement de liquéfaction. Le rapport différentiel $\frac{d.(pv)}{dp}$ est donc toujours négatif, et le produit pv, pour une vapeur à l'état de saturation, est plus petit que pour la même vapeur surchauffée à la même température.

En ce qui concerne le coefficient de dilatation α, si l'on fait $t_0 = o$ dans l'équation (1), elle se réduit à :

$$\frac{pv}{p_0 v_0} = 1 + \alpha t.$$

Si la pression ne change pas en même temps que la température, on a $p = p_0$, et par conséquent :

$$\frac{v}{v_0} = 1 + \alpha t, \text{ ou } \frac{v - v_0}{v_0} = \alpha t.$$

Si, au contraire, c'est le volume qui reste constant, la pression seule étant variable, on a $v = v_0$, et

$$\frac{p - p_0}{p_0} = \alpha t.$$

M. Regnault a déterminé le coefficient α par les deux méthodes et pour tous les gaz, l'hydrogène excepté, elles lui ont donné des valeurs différentes pour α ; la différence a été, d'ailleurs, d'autant plus grande que le gaz soumis aux expériences s'écartait plus de la loi de Mariotte.

En laissant de côté l'hydrogène, le coefficient de dilatation α déterminé directement par l'observation des volumes v, v_0 et de la température t, sous pression constante, augmente pour tous les gaz en même temps que la pression et la densité. Les expériences sur l'acide sulfureux et le cyanogène montrent nettement que cet accroissement continue et suit une marche de plus en plus rapide, à mesure qu'on se rapproche des conditions de température et de densité qui déterminent la liquéfaction, c'est-à-dire du point de saturation. La condensation partielle qui a lieu, avant que cette limite soit atteinte, n'a pas permis et rendra peut-être toujours impossible de déterminer les valeurs du coefficient α, dans le voisinage de l'état de saturation.

XLIV. La théorie développée dans les paragraphes XXV et XXVI et le tableau inséré dans ce dernier montrent bien que la loi de Mariotte et l'invariabilité du coefficient de dilatation avec la température sont loin d'être applicables à la vapeur d'eau à l'état de saturation.

Nous avons, en effet, entre la pression p, le volume v et la température t d'une vapeur à l'état de saturation, la relation :

$$Ap(v - v_0) = \frac{pr}{(a + t)\frac{dp}{dt}},$$

dans laquelle r est la chaleur de vaporisation et v le volume spécifique de la substance liquide à la température t.

Pour la vapeur d'eau, M. Zeuner a montré que le second membre de l'équation peut être remplacé par 30,456 L. $\frac{a+t}{100}$, et qu'on peut écrire :

$$Ap\,(v-v_0) = 30{,}456\ \text{L.}\ \frac{273+t}{100}.$$

v_0 peut être considéré, dans tous les cas, comme égal à $0^{m3},001$, et l'on tire de l'équation précédente : $Apv = Ap \times 0{,}001 + 30{,}456\ \text{L.}\ \frac{273+t}{100}$.

En différentiant par rapport à la variable indépendante t, on a :

$$A\,\frac{d\,(pv)}{dt} = A \times 0{,}001\,\frac{dp}{dt} + \frac{30{,}456}{273+t}. \qquad (a)$$

Or de l'équation $\frac{pv}{p_0v_0} = \frac{1+\alpha t}{1+\alpha t_0}$, qui exprime les lois combinées de Mariotte et de Gay-Lussac, quand α est considéré comme constant, on tire, en faisant $t_0 = o$ et désignant par p_0 et v_0 les valeurs de p et de v correspondantes à $t_0 = o$:

$$\frac{\frac{d\,(pv)}{dt}}{p_0v_0} = \alpha.$$

Remplaçant dans cette équation $\frac{d\,(pv)}{dt}$ par sa valeur tirée de (a), on a pour le coefficient de dilatation de la vapeur à l'état de saturation :

$$\alpha = \frac{A \times 0{,}001\,\frac{dp}{dt} + \frac{30{,}456}{273+t}}{Ap_0v_0};$$

p_0v_0 est le produit de la force élastique par le volume spécifique de la vapeur d'eau saturant l'espace qu'elle occupe à la température de 0°.

La formule de Zeuner donne :

$$Ap_0v_0 = Ap_0 \times 0{,}001 + 30{,}456 \text{ L. } 2{,}73.$$

Or, à la température de 0°, la force élastique de la vapeur est mesurée, d'après M. Regnault, par une colonne de mercure de $4^{mm},6$ de hauteur, équivalente à $62^{k},56$ par mètre carré. Portant cette valeur dans l'équation précédente et y remplaçant dans le second membre A par $\frac{1}{424}$, on trouve, après avoir effectué les calculs :

$$Ap_0v_0 = 30{,}5871573;$$

ce qui réduit la valeur de α à :

$$\alpha = \frac{\dfrac{0{,}001 \times \dfrac{dp}{dt}}{424} + \dfrac{30{,}456}{273 + t}}{30{,}5871573}. \qquad (m)$$

Soit, dans cette équation, $t = o$: calculons la valeur correspondante de $\frac{dp}{dt}$ par la méthode indiquée au commencement du § XXVI.

		Différences.
A la température de — 0°,1 la pression de la vapeur d'eau en millimètres de mercure est.	4,565	
		0,035
A la température de 0°.	4,600	
		0,033
A la température de + 0°,1.	4,633	
Moyenne des différences.		0,034

Donc la valeur de $\frac{dp}{dt}$ pour l'abscisse $t = o$, dans la courbe qui a pour ordonnées les pressions exprimées en millimètres de mercure, est $\frac{0{,}034}{0{,}1} = 0{,}34$. Les pressions étant exprimées en kilogrammes par mètre carré superficiel, la valeur cherchée de $\frac{dp}{dt}$ sera égale à $0{,}34 \times 13{,}6 = 4{,}624$. Portant cette valeur de $\frac{dp}{dt}$

dans l'équation (m), en même temps que nous y faisons $t = o$, nous trouvons, en effectuant les calculs, pour la valeur de α correspondante à $t = o$:

$$\alpha = \frac{0,115709}{30,5871573} = 0,003647.$$

Pour $t = 100°$, $\frac{dp}{dt} = 27,1425 \times 13,6 = 369,138$,

$$\text{et } \alpha = \frac{0,08322}{30,5871573} = 0,002698.$$

Pour $t = 200°$, on tire des tables de M. Regnault, les pressions étant exprimées en millimètres de mercure, $\frac{dp}{dt} = 243,91$; les pressions étant exprimées en kilogrammes par mètre carré superficiel, $\frac{dp}{dt} = 243,91 \times 13,6 = 3310,988$. Cette valeur substituée, dans la formule (m), avec $t = 200°$, on a :

$$\alpha = \frac{0,072198}{30,5871573} = 0,002360.$$

La formule (1) du § XLIII ne peut donc représenter les relations existantes entre la température, le volume et la force élastique de la vapeur d'eau à saturation qu'autant que le coefficient α, au lieu d'être constant, varierait considérablement avec la température.

Les valeurs inscrites dans le tableau du § XXVI conduisent à une conclusion semblable, pour la vapeur surchauffée voisine du point de saturation.

Considérons, par exemple, la vapeur à 100°. Son volume spécifique est $1^{m^3},646$, et sa force élastique est mesurée par 760 millimètres de mercure. A 102°,68, la vapeur étant encore à saturation, le volume est réduit à $1^{m^3},5046$ et la pression est mesurée par 836 millim. de mercure. Concevons que la pression extérieure soit ramenée à 760 millim. et que, pendant la dilatation qui en résultera, la température soit entretenue exactement à 102°,68; on obtiendra un certain volume v' de vapeur surchauffée, sous la pression de 760 millim. et à la température de 102°,68. Si la vapeur eût suivi, dans la dilatation, la loi de Mariotte, le volume v'

serait à $1^{m3},5046$, dans le rapport inverse des pressions, c'est-à-dire comme 836 est à 760, et par conséquent on aurait :

$$v' = 1,5046 \times \frac{836}{760} = 1^{m3},65506.$$

Comparant ce dernier volume $1^{m3},65506$ au volume primitif $1^{m3},646$, ils sont sous la même pression de 760 millim. de mercure; mais v' est à la température de $102°,68$, tandis que le volume primitif était à $100°$.

Or la formule $\frac{pv}{p_0 v_0} = \frac{1+\alpha t}{1+\alpha t_0}$ nous donne pour $p = p_0$:

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1+\alpha t}{1+\alpha t_0} \text{ d'où : } \alpha = \frac{v - v_0}{t v_0 - t_0 v}.$$

Substituant les valeurs numériques :

$$v = v' = 1,65506, \; t = 102,68,$$
$$v_0 = 1,646, \; t_0 = 100°,$$

le calcul donne $\alpha = \frac{0,00906}{1,646 \times 102,68 - 1,65506 \times 100} = 0,002585$ pour le coefficient de dilatation de la vapeur à 100° et à saturation d'une force élastique mesurée par 760 millim. de mercure, et qui se dilate, sous cette pression maintenue constante, en s'échauffant de 100 à $102°,68$.

En faisant un calcul semblable pour la vapeur à saturation à 0° et sous la pression de $4^{mm},6$ de mercure, qui se dilaterait, sous la pression maintenue constante, en s'échauffant, de 0° à $0°,1$, nous trouvons :

Pour le volume spécifique de la vapeur à saturation à 0°, sous la pression de $4^{mm},600$ de mercure. . . . . $v_0 = 207^{m3},50426$

Pour le volume spécifique de la vapeur à saturation à $0°,1$, sous la pression de $4^{mm},633$ de mercure. . . . . $v' = 205^{m3},90273$

Pour le volume de la vapeur surchauffée à $0°,1$ de température et sous la pression de $4^{mm},600$ de mercure. . . $v = v' \times \frac{4,633}{4,600} = 207^{m3},37986$

et, par conséquent, pour le coefficient de dilatation entre ces limites :

$$\alpha = \frac{v - v_0}{0,1 \times v_0 - 0 \times v} = \frac{0,0756}{20,730426} = 0,003647.$$

C'est, ainsi qu'on pouvait le prévoir, exactement la valeur de α que nous avons trouvée par la première méthode.

Pour $t = 200°$, la force élastique de la vapeur à saturation est mesurée par $11688^{mm},96$ de mercure; pour $t = 201°$, la force élastique est de $11934^{mm},37$.

De la table des forces élastiques de M. Regnault on tire, d'ailleurs, pour les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ correspondantes respectivement à 200° et 201°, la pression p étant exprimée en millimètres de mercure :

Pour $t = 200°$. . . . . . . $\frac{dp}{dt} = 243,455.$

Pour $t = 201°$. . . . . . . $\frac{dp}{dt} = 247,365.$

Les volumes spécifiques de la vapeur à saturation à 200° et 201° étant ensuite calculés par la formule :

$$\mathrm{A}p\,(v - 0,001) = \frac{pr}{(a+t)\,\frac{dp}{dt}},$$

où r est la chaleur de vaporisation de l'eau dont l'expression est, suivant la formule empirique de M. Regnault, $606,5 + 0,305\,t - (t + 0,00002\,t^2 + 0,0000003\,t^3)$:

Pour $t = 200°$. . . . . . . $v_0 = 0^{m3},1267$;
Pour $t = 201°$. . . . . . . $v' = 0^{m3},12426$.

Le volume v de la vapeur surchauffée à 200° et sous la pression de $11688^{mm},96$ de mercure, calculé dans l'hypothèse que le volume croît en raison inverse des pressions, suivant la loi de Mariotte, serait donc :

$$v = 0,12426 \times \frac{11934,37}{11688,96} = 0,12687,$$

et le coefficient de dilatation α, calculé par la formule :

$$\alpha = \frac{v - v_0}{v_0 t - v t_0},$$

est

$$\alpha = \frac{0,00017}{201 \times 0,1267 - 200 \times 0,12687} = \frac{0,00017}{0,0927} = 0,001834.$$

(Nous n'avons pas appliqué ici au calcul des volumes spécifiques de la vapeur à saturation à 200° et 201° la formule empirique de Zeuner : $Ap\,(v - 0,001) = 30,456$ L. $\frac{a + t}{100}$, parce que, à ces températures élevées, elle donne des valeurs assez différentes des formules de M. Regnault, qui doivent être préférées comme étant l'expression immédiate des résultats de l'expérience.)

Les deux méthodes conduisent, on le voit, à des valeurs de α variables, rapidement décroissantes à mesure que la température et la pression augmentent, et toujours inférieures, même pour $t = o$, à celles du coefficieut de dilatation de l'air et des autres substances gazeuses qui ont été le sujet des expériences de M. Regnault. Tandis que M. Regnault a vu le coefficient de dilatation augmenter avec la densité et la pression, suivant une progression d'autant plus rapide que l'on se rapprochait du point de saturation, les calculs précédents donnent des valeurs décroissantes avec la densité et très-inférieures à celles qui ont été trouvées pour les gaz que l'on est parvenu à liquéfier, à des distances considérables du point de saturation. Ce résultat tient à ce que la valeur du coefficient de dilatation est calculée dans l'hypothèse que le volume de la vapeur à saturation, lorsqu'elle vient à se dilater en se surchauffant, la température étant maintenue constante, varie en raison inverse des pressions, suivant la loi de Mariotte. Or nous savons, par les expériences de M. Regnault, que cela n'est point exact; que, à des températures et sous des pressions encore extrêmement éloignées du point de saturation, les volumes croissent plus rapidement qu'en raison inverse des pressions et que la différence des deux rapports augmente avec la densité. Le coefficient de dilatation, calculé comme nous l'avons fait, doit donc différer très-notablement du coefficient réel, tel qu'il serait donné par l'expérience directe, si elle était réalisable.

Pour nous placer dans des conditions analogues à celles des expériences de M. Regnault sur la compressibilité des gaz, nous calculerons le coefficient de dilatation en comparant la vapeur d'eau à saturation, à la température de 200°, sous la pression de 11688^{mm},96 de mercure, à la même vapeur à saturation, sous une pression à peu près moitié moindre de 5818^{mm},90 de mercure, à la température de 169°.

Le volume du kilogramme de vapeur à saturation à 200° et sous la pression de 11688^{mm},96 est, comme nous l'avons vu précédemment, de 0^{m3},1267.

A la température de 169° et sous la pression correspondante de 5818^{mm},90 de mercure, le volume calculé par la formule :

$$Ap\,(v-0{,}001)=\frac{pr}{(a+t)\,\frac{dp}{dt}},$$

est de 0^{m3},2439.

Si nous concevons que 0^{m3},1267 se dilate, la température de 200° étant maintènue constante, de manière que la pression soit réduite de 11688,96 à 5818,90 et que le volume croisse en raison inverse des pressions, nous trouvons pour le volume spécifique de la vapeur surchauffée à 200°, sous la pression de 5818^{mm},90 de mercure :

$$v'=0{,}1267\times\frac{11688{,}96}{5818{,}90}=0^{m3}{,}254514.$$

Comparant ce dernier volume à celui de la vapeur à saturation et à 169°, qui est de 0,2439, la formule $\alpha=\frac{v-v_0}{t_0\times v-v\times t_0}$ nous donne pour le coefficient de dilatation :

$$\alpha=\frac{0{,}254514-0{,}2439}{0{,}2439\times200-0{,}254514\times169}=\frac{0{,}010614}{5{,}767134}=0{,}001839.\ (a)$$

M. Regnault a trouvé que, si un volume V de gaz acide sulfureux à la température de 1°,7 et sous la pression P = 595^{mm},18 de mercure est réduit, sans que la température change, à un volume V' à peu près moitié moindre $\left(\frac{V}{V'}=\frac{636{,}29}{303{,}06}\right)$, sa pression ou force

élastique P′ devient égale à 1217^{mm},63, de sorte qu'au lieu d'avoir $\frac{PV}{P'V'} = 1$ on a $\frac{PV}{P'V'} = 1,0235$.

L'acide sulfureux, dans cette expérience, n'a point encore éprouvé de commencement de liquéfaction. Si nous appliquons ce même rapport au calcul de la dilatation de la vapeur à saturation et à 200° jusqu'à ce que sa force élastique soit réduite à 5818^{mm},90, un peu moins de moitié, nous trouverons pour le volume, après la dilatation opérée sans changement de température :

$$v' = 0^{m^3},254514 \times 1,0235 = 0^{m^3},260495,$$

et, en comparant v' au volume 0,2439 de la vapeur à saturation à 169° et sous la même pression de 5818^{mm},90, nous obtiendrons pour le coefficient de dilatation :

$$\alpha = \frac{0,260495 - 0,2439}{0,2439 \times 200 - 0,260495 \times 169} = \frac{0,016559}{4,766345} = 0,003482.$$

Cette valeur de α, beaucoup plus grande que celle que nous avons trouvée en partant de l'hypothèse certainement fausse que les volumes varient en raison inverse des pressions, est cependant encore inférieure à la valeur réelle. On ne saurait en douter, quand on voit que M. Regnault a trouvé pour le coefficient de dilatation de l'acide sulfureux entre 0 et 100°, sous la pression constante de 980 millim. de mercure, très-loin par conséquent du point de saturation, le nombre 0,00598 (§ XII). Il est donc bien probable que le coefficient de dilatation de la vapeur d'eau saturée entre 169 et 200°, sous la pression constante de 5818^{mm},90 de mercure, atteint et même dépasse 0,004. Or, pour que l'équation (a) nous donne $\alpha = 0,004$, il suffit d'y remplacer le nombre 0,254514 par le nombre 0,261945, ce qui revient à supposer que, quand la vapeur à saturation et à 200° se dilate en se surchauffant, la température étant maintenue constante, jusqu'à ce que sa force élastique soit réduite à 5818^{mm},90 de mercure, le rapport du produit PV du volume agrandi par la pression diminuée, au produit P′V′ du volume initial par la pression initiale, au lieu d'être égal à 1, est égal à 1,0292, bien peu différent, par con-

séquent, de celui que M. Regnault a trouvé en opérant sur l'acide sulfureux, à une distance encore assez grande du point de saturation.

On voit, par la discussion précédente, que les faibles valeurs du coefficient de dilatation, déduites par le calcul des données fournies par l'application de la théorie mécanique de la chaleur à la vapeur aqueuse à saturation et de la loi de Mariotte, ne sont qu'en apparence en contradiction avec les résultats des expériences de M. Regnault et sont, au fond, parfaitement en harmonie avec ces derniers. Nous conclurons, en définitive, que le coefficient de dilatation de la vapeur d'eau varie avec la densité et la température; que, pour les densités extrêmement faibles et des températures très-basses, il diffère très-peu de celui qui convient à l'air et aux autres gaz permanents pris aux températures et aux densités habituelles dans nos laboratoires; que, pour une température déterminée, sa valeur augmente à mesure que l'on s'approche du point de saturation où il atteint sa valeur *maxima*, en même temps que la densité et la force élastique. La formule qui donnerait le coefficient de dilatation en fonction de la température, de la force élastique et du volume spécifique de la vapeur d'eau est encore à trouver et semble devoir être fort compliquée.

XLV. M. Hirn a fait une série d'expériences ayant pour but de déterminer la densité ou le volume spécifique de la vapeur d'eau surchauffée. Il faisait usage d'un ballon de cuivre de $35^{lit},429$ de capacité à 0°, qu'il a pesé d'abord plein d'air à la température et à la pression externes et ensuite rempli de vapeur surchauffée, dont il avait observé la température et la force élastique. Il a tenu compte, bien entendu, de la dilatabilité du ballon par l'effet de la température et de l'excès de la pression interne de la vapeur sur la pression extérieure.

Nous joignons, dans le tableau suivant, aux résultats de M. Hirn (*Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur*), les nombres qui se rapportent à la vapeur d'eau à saturation sous les pressions diverses auxquelles le savant physicien du Logelbach a fait ses expériences. Le volume spécifique de la vapeur à saturation est calculé par la formule :

$$v = 0{,}001 + \frac{pr}{Ap\,(a+t)\,\frac{dp}{dt}} = 0{,}001 + \frac{r}{A\,(a+t)\,\frac{dp}{dt}},$$

dans laquelle r est la chaleur de vaporisation de l'eau à la température t sous la pression p, et $\frac{dp}{dt}$ le coefficient différentiel de la pression exprimée en kilogrammes par mètre carré en fonction de la température. Nous avons, d'ailleurs, calculé r par la formule de M. Regnault : $r = 606{,}5 + 0{,}305\ t - (t + 0{,}00002\ t^2 + 0{,}0000003\ t^3)$. Nous avons déduit la valeur de $\frac{dp}{dt}$, p étant exprimé en millimètres de mercure, des tables de M. Regnault par la méthode indiquée § XXVI, et nous avons multiplié la valeur ainsi obtenue par 13,6, qui exprime, à moins de $\frac{3}{10000}$ près, le poids d'un prisme de mercure d'un mètre carré de base et d'un millimètre de hauteur.

TABLEAU des résultats des expériences de M. Hirn sur les densités spécifiques de la vapeur d'eau surchauffée.

Nos.	PRESSION en millimètres de mercure.	Température en degrés centigrades.	VOLUME du kilogramme de vapeur en mètres cubes.
1	760	100°	1,6526*
2	»	118,5	1,74
3	»	141	1,85
4	»	148,5	1,87
5	»	162	1,93
6	»	200	2,08
7	»	205	2,14
8	»	246,5	2,289
9	1690,76	124	0,7778*
10	1710	200	0,92
11	2285,92	134	0,5865*
12	2280	200	0,697
13	2641,44	139	0,5121*
14	2660	196	0,591
15	»	201	0,6035
16	»	225	0,636
17	»	246,5	0,6574
18	3040,26	144	0,4487*
19	3040	165	0,4822
20	»	200	0,522
21	»	225	0,539
22	»	246,5	0,5752
23	3777,74	152	0,3659*
24	3800	160	0,3758
25	»	200	0,4095
26	»	203	0,414

OBSERVATIONS.

Les nombres de la 4e colonne marqués d'un * se rapportent à la vapeur à saturation et ont été calculés par la formule $v = 0{,}001 + \frac{r \times 424}{(273+t) \times 13{,}6 \frac{dp}{dt}}$

Exemple :

Pour $t = 100$, on a : $r = 637 - 100{,}5 = 536{,}5$; $273 + t = 373$; $\frac{dp}{dt} = 27{,}15$.

$$v = 0{,}001 + \frac{424 \times 536{,}5}{373 \times 13{,}6 \times 27{,}15} = 1{,}6526.$$

On a pris, dans la table de M. Regnault des forces élastiques de la vapeur à saturation pour des températures exprimées par un nombre entier de degrés, les pressions les plus voisines de celles de 760, 1710, 2280, 2660, 3040 et 3800 millim. de mercure (1at; 2at,25; 3at; 3at,5; 4at et 5at), sous lesquelles M. Hirn a opéré.

Les volumes spécifiques de la vapeur saturée inscrits dans notre tableau diffèrent un peu de ceux qui sont inscrits dans la table du § XXVI, parce que nous avons fait usage de la formule théorique $Ap(v - v_0) = \frac{pr}{(a+t)\frac{dp}{dt}}$ et des formules empiriques de M. Regnault, au lieu de nous servir de la formule empirique de M. Zenner.

Avec les données inscrites dans le tableau précédent, nous pouvons calculer les coefficients de dilatation de la vapeur sous pression constante ou à peu près constante, entre les températures cor-

respondantes à la saturation et celles sous lesquelles M. Hirn a opéré, ou bien entre les diverses températures pour lesquelles il a déterminé les volumes spécifiques de la vapeur surchauffée, sous la même pression.

Les résultats de ces calculs sont inscrits dans le tableau suivant :

***TABLEAU** des valeurs calculées du coefficient de dilatation de la vapeur d'après les expériences de M. Hirn et les autres nombres inscrits dans le tableau précédent.*

ENTRE les pressions en millimètres de mercure.	ENTRE les températures.	COEFFICIENT de dilatation.	OBSERVATIONS.
760 et 760	100° et 118°,5	0,004003*	Les nombres marqués d'un * sont obtenus en comparant le volume calculé de la vapeur à saturation avec un volume de vapeur surchauffée, sous une pression égale ou très-peu différente, et à une température plus élevée, tel que M. Hirn l'a déduit de ses expériences. Les autres nombres sont obtenus en comparant entre eux les volumes spécifiques de la vapeur surchauffée, sous une même pression et à des températures différentes, tels qu'ils ont été donnés par M. Hirn. Lorsque les pressions sont égales sur les deux volumes que l'on compare et que les températures seules diffèrent, le coefficient de dilatation est calculé par la formule : $\alpha = \frac{v - v_0}{t v_0 - t_0 v}$. Quand les pressions sont différentes, α est calculé par la formule : $\alpha = \frac{p v - p_0 v_0}{t p_0 v_0 - t_0 p v}$.
Id.	100 et 162	0,003712*	
Id.	100 et 246,5	0,003566*	
Id.	118,5 et 162	0,003573	
Id.	162 et 205	0,004288	
Id.	162 et 246,5	0,003421	
Id.	205 et 246,5	0,002557	
1690,76 et 1710	124 et 200	0,003802*	
2285,92 et 2280	134 et 200	0,004502*	
2611,44*et 2660	139 et 196	0,004707*	
Id.	139 et 225	0,004900*	
Id.	139 et 246,5	0,004382*	
2660 et 2660	225 et 246,5	0,002416	
3040,26 et 3040	144 et 165	0,007265*	
Id.	144 et 246,5	0,004551*	
3040 et 3040	225 et 246,5	0,010512	
Id.	200 et 246,5	0,003902	
3777,74 et 3800	152 et 203	0,004598*	
Id.	152 et 160	0,011157*	
3800 et 3800	160 et 200	0,003496	
Id.	200 et 203	0,013699	

Le tableau précédent met en évidence les écarts considérables et irréguliers qui existent entre les valeurs du coefficient de dilatation

de la vapeur aqueuse déduites des expériences de M. Hirn comparées entre elles. Les valeurs tirées de la comparaison des volumes *théoriques* de la vapeur à l'état de saturation avec les volumes de la vapeur surchauffée, sous la même pression et à une température différente, déterminés expérimentalement, ne sont pas plus irrégulières que les autres. Elles dépassent, en général, très-notablement le coefficient applicable à l'air atmosphérique et autres gaz que l'on n'est point parvenu à liquéfier même très-comprimés, et je ferai remarquer que la précipitation d'eau sur les parois du ballon, qui a dû exister dans les expériences de M. Hirn, à des températures supérieures à celle de la saturation, tend à diminuer le volume spécifique apparent de la vapeur surchauffée et, par conséquent, à diminuer et non à augmenter le coefficient de dilatation calculé par la comparaison du volume théorique de la vapeur à saturation et du volume observé de la vapeur surchauffée. Quant aux valeurs les plus petites du coefficient de dilatation qui figurent au tableau, telles que 0,002557 et 0,002416, elles se rapportent à la vapeur très-fortement surchauffée ; mais il est bien difficile d'admettre que la vapeur aqueuse, dans cet état, ait un coefficient de dilatation inférieur à celui du gaz hydrogène.

En définitive, aucune conclusion précise et solide ne nous paraît pouvoir être tirée des expériences de M. Hirn; tout ce qu'on peut dire, c'est qu'elles s'accordent, dans leur ensemble, avec celles de M. Regnault, pour indiquer l'accroissement du coefficient de dilatation avec la densité et la proximité du point de saturation, dans le voisinage immédiat duquel il paraît atteindre la valeur de 0,004 à 100° et de 0,0046 à 140° environ. A mesure que la vapeur est plus surchauffée, ce coefficient paraît se rapprocher de la valeur trouvée pour les gaz permanents, dont il faudra bien faire usage pour les applications pratiques, jusqu'à ce que nous ayons des valeurs expérimentales assises sur des observations plus nombreuses et mieux concordantes.

XLVI. La chaleur spécifique de la vapeur d'eau, sous une pression constante égale à celle de l'atmosphère et entre les températures de 120° et 220° environ, a été trouvée par M Regnault égale à 0,48051, celle de l'eau, entre 0° et 50°, étant prise pour unité.

Le même physicien a reconnu que la chaleur spécifique de l'acide carbonique augmente assez rapidement avec la température (§ XIII). Ses expériences sur la vapeur de sulfure de carbone accusent un accroissement semblable. Il a trouvé, en effet, pour la chaleur spécifique de cette vapeur sous la pression constante de l'atmosphère :

Entre 80° et 147°.	0,1534
Entre 80° et 192°,96.	0,1602
Entre 80° et 229°,02.	0,1613

L'analogie conduit à admettre qu'il en est de même pour la vapeur aqueuse.

La chaleur spécifique de la vapeur aqueuse à volume constant n'a été, à ma connaissance, l'objet d'aucune expérience directe. On pourrait déduire les deux chaleurs spécifiques d'observations complètes sur la surchauffe spontanée de la vapeur, du genre de celles que M. Hirn a entreprises. On sait (§ XXIX) que l'expansion des vapeurs d'eau, de sulfure de carbone, d'alcool, etc., à l'état de saturation, et non mélangées de liquide, lorsqu'elle a lieu sans addition ni soustraction de chaleur et sous une pression graduellement décroissante qui fait constamment équilibre à la force élastique de la vapeur, est accompagnée d'une condensation partielle, de sorte que la vapeur subsistante reste à l'état de saturation; qu'inversement ces mêmes vapeurs passent à l'état surchauffé. lorsque leur volume est diminué par un accroissement graduel de la pression extérieure, sans qu'il y ait addition ni soustraction de chaleur; que la vapeur d'éther, au contraire, passe de l'état de saturation à l'état de vapeur surchauffée par l'expansion opérée dans les mêmes conditions que précédemment, tandis que la compression donne lieu à une condensation partielle.

L'expansion d'une vapeur, sous l'action d'une pression graduellement décroissante et constamment en équilibre avec sa force élastique variable, développe un travail mécanique et donne lieu, par conséquent, à la disparition d'une quantité de chaleur équivalente, dont la chaleur interne de la vapeur est diminuée. Mais si l'expansion s'opère sans développement de travail mécanique extérieur, si l'espace limité qui contient la vapeur à saturation est

mis subitement en communication avec un autre espace limité absolument vide, ou dans lequel est maintenue une pression constante inférieure à la force élastique de la vapeur, la chaleur interne de celle-ci, lorsque l'état de repos sera rétabli, après l'expansion terminée, n'aura subi, en définitive, aucune diminution. La vapeur d'éther et ses analogues, qui sont surchauffées même dans le cas où l'expansion est accompagnée d'un travail mécanique extérieur, seront *à fortiori* surchauffées. La vapeur d'eau et ses analogues seront aussi surchauffées spontanément, si la chaleur interne de ces vapeurs à l'état de saturation diminue à mesure que la température et la pression diminuent elles-mêmes. Or c'est précisément ce qui a lieu pour la vapeur d'eau, et pour toutes les autres vapeurs qui ont été le sujet des expériences de M. Regnault. Ainsi l'excès de la chaleur interne d'un kilogramme de vapeur d'eau à saturation, sur la chaleur interne d'un kilogramme d'eau liquide à 0°, est exprimé, d'après les expériences et la théorie, par $606{,}5 + 0{,}305t - Ap(V - v_0)$, dont la valeur numérique augmente avec la température t, si bien que M. Zeuner est conduit à la représenter, entre les limites de température et de pression dans lesquelles sont comprises les observations de M. Regnault, par la formule empirique :

$$J = 606{,}5 + 0{,}305t - Ap\,(V - v_0) = 573{,}34 + 0{,}2342t.$$

Donc la vapeur d'eau à saturation et sèche, quand elle augmente de volume, sans addition ni soustraction de chaleur et sans avoir produit finalement aucun travail mécanique extérieur, contient, après l'expansion, une quantité de chaleur supérieure à celle qui est nécessaire pour constituer de la vapeur à saturation, à la température et sous la pression moindres qui s'établissent naturellement. Cette conclusion ressort, au reste, de la discussion développée dans les §§ XXXVI et XXXVII, où l'on fait voir que l'expansion d'un mélange de vapeur et d'eau liquide opérée dans de pareilles conditions est accompagnée de la vaporisation d'une partie de l'eau liquide.

On peut aisément s'assurer, en calculant les valeurs de $Ap\,(V - v_0)$ ou Apu pour les vapeurs de sulfure de carbone, de chlorure de carbone et autres, dont M. Regnault a déterminé les

forces élastiques et qui figurent au tableau du § XXIII, et, retranchant ces valeurs de la chaleur totale λ dont M. Regnault a donné la formule empirique, que, pour toutes, $J = \lambda - Apu$ va en croissant avec la température, et que, par conséquent, elles se surchauffent spontanément, comme les vapeurs d'éther et d'eau, par l'expansion de leur volume, quand elle a lieu, sans addition ni soustraction de chaleur et sans aucun développement de travail mécanique extérieur.

Cela posé, concevons que l'espace occupé par un kilogramme de vapeur d'eau à l'état de saturation, non mêlée d'eau liquide, à la température t_0 et sous la pression correspondante p_0, soit mis en communication avec un espace vide, dans lequel cette vapeur s'étende, sans recevoir ni émettre au dehors aucune chaleur. Lorsque, après l'expansion terminée, toute la masse sera revenue à l'état de repos, il n'y aura eu ni travail mécanique développé ni force vive définitivement acquise; la chaleur interne n'aura pas varié. La vapeur aura donc été spontanément surchauffée.

Soient p_1 la pression finale qui sera nécessairement inférieure à p_0, et t_1 la température qui s'est établie. Nous pouvons calculer la chaleur interne U_0 de la vapeur dans son état primitif de saturation à la pression p_0 et à la température t_0, chaleur qui n'a été nullement altérée par le changement d'état. Nous connaissons aussi le volume spécifique v_0 de cette vapeur. Supposons enfin connu le volume v_1 de la vapeur après l'expansion. Les données observées ou déduites du calcul par la théorie mécanique appliquée à la vapeur à saturation sont alors les suivantes :

Pression initiale de la vapeur à saturation.			p_0
Température	id.	id.	t_0
Volume spécifique	id.	id.	v_0
Chaleur interne	id.	id.	U_0

Pression finale de la vapeur suréchauffée.			p_1
Température	id.	id.	t_1
Volume spécifique	id.	id.	v_1
Chaleur interne qui n'a pas varié.			U_0

Nous trouverons dans le tableau de Zeuner, du § XXVI, ou

dans une table analogue des données principales relatives à la vapeur à saturation, la température correspondante à l'état de saturation et au volume spécifique final v_1. Soit t' cette température, qui sera nécessairement plus petite que t_1. Soient aussi p' la pression correspondante qui sera aussi moindre que p_1, et enfin U' la chaleur interne de cette vapeur à saturation, à la température t' et sous la pression p', que nous calculerons par la méthode exposée et la formule (II) donnée dans le § XXV. Pour ramener la vapeur surchauffée à la température et sous la pression finales t_1 et p_1 à l'état de vapeur à saturation de même volume v_1 et à la température t' correspondante qui nous est donnée par les tables, il suffirait évidemment de lui soustraire une quantité de chaleur exprimée par $c_1(t_1 - t')$; le volume ne subissant aucun changement, aucun travail mécanique externe n'est développé par de la vapeur ni exercé sur elle pendant le refroidissement. La chaleur interne subit donc une diminution exactement égale à la quantité soustraite, et l'on a l'équation :

$$U' = U_0 - c_1(t_1 - t');$$

d'où :

$$c_1 = \frac{U_0 - U'}{t_1 - t'}. \qquad \text{(I)}$$

Cette équation fera connaître c_1, si l'expérience a donné la température et la pression finales t_1 et p_1, ainsi que le volume spécifique de la vapeur surchauffée dont la connaissance est nécessaire pour obtenir t' et U'. L'expérience complète fournit aussi les éléments de la détermination de la chaleur spécifique à pression constante. En effet, on trouvera, dans la table des températures et des forces élastiques correspondantes de la vapeur à saturation, la température corrélative à la pression finale p_1 de la vapeur surchauffée. Soit t'' cette température, qui sera plus petite que t_1. On déterminera, par les méthodes et les formules des §§ XXV et XXVI, le volume spécifique v'' et la chaleur interne U'' de la vapeur à saturation, sous la pression p_1 et à la température t''. Si l'on conçoit maintenant que la vapeur surchauffée, à laquelle se rapportent les éléments p_1, t_1, v_1 et U_0, soit graduellement refroidie, sous la pression p_1 maintenue

constante, jusqu'à ce que son volume v_1 soit devenu égal à v'', la température sera devenue au même instant égale à t'' et la chaleur interne à U''. La chaleur soustraite pendant ce refroidissement et la réduction de volume qui en est la suite sera exprimée, en vertu de la définition même, par $c(t_1 - t'')$, c désignant la chaleur spécifique à pression constante. La chaleur interne aura subi une diminution égale à cette chaleur soustraite; mais elle aura, en même temps, gagné une quantité de chaleur équivalente au travail mécanique externe exercé sur la vapeur, pendant la réduction de volume, laquelle est exprimée par $Ap_1(v_1 - v'')$, puisque la pression p_1 demeure invariable. On a donc l'équation :

$$U_0 - U'' = c\,(t_1 - t'') - Ap_1\,(v_1 - v'');$$

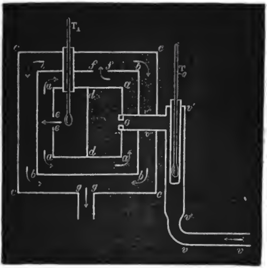
d'où

$$c = \frac{U_0 - U'' + Ap_1\,(v_1 - v'')}{t_1 - t''}. \qquad \text{(II)}$$

La formule (I) donne la chaleur spécifique moyenne c_1 de la vapeur d'eau, depuis le point de saturation à la température t', et sous le volume spécifique correspondant v_1 maintenu constant, jusqu'à la température t_1.

La formule (II) donne la chaleur spécifique moyenne c de la vapeur, depuis le point de saturation à la température t'' et sous la pression correspondante p_1 maintenue constante, jusqu'à la température t_1.

Des séries d'expériences complètes, semblables à celle que nous venons d'indiquer, permettraient de dresser un tableau des valeurs principales relatives à la vapeur surchauffée, et conduiraient sans doute à des formules empiriques qui exprimeraient les lois de leurs variations simultanées. Ces expériences sont malheureusement d'une réalisation fort difficile, impossible peut-être. M. Hirn est le seul, à notre connaissance, qui ait essayé de marcher dans cette voie, ou, du moins, qui ait publié les résultats de ses tentatives. Voici sommairement en quoi elles consistent :



L'appareil auquel il s'est arrêté, après un grand nombre d'essais, consiste en un système formé de plusieurs caisses cubiques, en planches de sapin, de $0^{m},025$ d'épaisseur, à parois parallèles et équidistantes, *aaaa*, *bbbb*, *cccc*; la caisse intérieure *aaaa*, de $0^{m},22$ de côté intérieurement, est divisée par une cloison médiane *dd*, percée, sur son pourtour, de nombreuses ouvertures; *vvv'v'v''v''* est un tuyau en cuivre, de $0^{m},05$ de diamètre, qui communique avec une chaudière à vapeur. La partie *vv* de ce tuyau traverse un réchaud; la partie verticale *v'v'*, dans laquelle est un thermomètre T_0 plongé dans un cylindre plein d'huile, est entourée d'une couche de soie épaisse. L'appendice horizontal *v''v''* traverse à frottement les parois des trois caisses et est fermé, à son extrémité, par une platine percée d'une ouverture circulaire de 0,004 de diamètre. La vapeur qui se précipite par cette ouverture, dans la partie *adda* de la caisse centrale, passe par les trous percés sur le contour de la cloison *dd*, dans le compartiment contigu où se trouve un thermomètre T_1. De là elle passe par l'ouverture *ee* dans la caisse intermédiaire *bbbb*, et de celle-ci, par

l'ouverture *ff*, dans la caisse enveloppante *cccc*, d'où elle sort enfin par l'ouverture *gg*, pour se répandre dans l'atmosphère libre. L'orifice *o* étant très-petit par rapport à la section du tuyau, M. Hirn admet que la pression de la vapeur qui remplit l'extrémité de ce tuyau, avant le branchement horizontal, est égale à celle qui existe dans la chaudière. Les ouvertures *ee*, *ff*, *gg* étant très-grandes, la pression de la vapeur dans la caisse centrale est, à $0^m,002$ de mercure près, la même que celle de l'atmosphère libre accusée par un baromètre, ainsi que M. Hirn s'en est assuré par l'expérience, lorsque la pression dans l'intérieur de la chaudière et du tuyau est de 5 atmosphères.

Dans chaque expérience, la pression était maintenue constante dans la chaudière, et la température en $v'v'$ accusée par le thermomètre T_0 entretenue également constante. M. Hirn attendait, pour noter la température de la vapeur dans la caisse centrale, que le thermomètre T_1 fût devenu stationnaire, ce qui exigeait au moins un quart d'heure.

Les résultats de celles de ces expériences qu'il considère comme les plus correctes, en raison de la constance des nombres qu'il a obtenus, sont rapportés dans le tableau suivant :

PRESSION EN ATMOSPHÈRES		TEMPÉRATURE	
initiale.	finale.	avant l'expansion. T_0	après l'expansion. T_1
5^{at}	1	155°	140°
»	»	180	167
»	»	200	189
»	»	220	211
3,5	»	150	139
»	»	200	192,5
»	»	240	235
2,25	»	143	136,5
»	»	200	195,5
»	»	220	216
»	»	230	227

Ces expériences ne sont ni complètes, ni très-précises. Il est intéressant, toutefois, de voir comment elles peuvent servir, en

les combinant avec celles du même physicien, sur les densités de la vapeur surchauffée § XLV, à calculer les chaleurs spécifiques c et c_1.

Je prends la première expérience du tableau, où je considère la pression d'une atmosphère comme mesurée par une colonne de 760 millimètres de mercure, ou égale à 10,333 kilogrammes par mètre carré. Pour la vapeur à saturation et à 5 atmosphères ou 51,665 kilogrammes par mètre carré de pression, la température est de 152°,22; le volume spécifique calculé par l'équation $Ap\,(v - 0{,}001) = \dfrac{pr}{(a+t)\,\dfrac{dp}{dt}}$ est de $0^{m3},3623$, et la chaleur interne U, ou $J = \lambda - Ap\,(v - 0{,}001)$, de $608^{\text{unités}},9046$.

Dans l'expérience de M. Hirn, on avait la température initiale $t_0 = 155°$; la vapeur était donc déjà légèrement surchauffée, et l'on doit d'abord, pour appliquer les formules (I) et (II), déterminer les valeurs de v_0 et de U_0 correspondantes à cet état. Quant au volume spécifique v_0, nous le calculerons, en admettant pour le coefficient de dilatation de la vapeur à saturation, entre 152°,22 et 155°, sous la pression constante de 5 atmosphères, la valeur $\alpha = 0{,}004$, qui nous semble devoir être admise de préférence, d'après les expériences mêmes de M. Hirn. Nous trouvons ainsi :

$$v_0 = 0{,}3623 \times \frac{1 + 0{,}004 \times 155}{1 + 0{,}004 \times 152°{,}22} = 0^{m3},3648.$$

Quant à la chaleur interne U_0 de la vapeur à 155°, elle doit dépasser la chaleur interne de la vapeur à saturation et à 152°,22, que nous savons être égale à $608^{\text{unités}},9046$ de $c \times (155 - 152°{,}22) = c \times 2{,}78$, moins la chaleur équivalente au travail mécanique développé par la dilatation de la vapeur sous la pression constante de 5 atmosphères, depuis le volume $0^{m3},3623$ jusqu'au volume $0^{m3},3648$ précédemment calculé. Nous avons donc :

$$U_0 = 608{,}9046 + c \times 2{,}78 - \frac{1}{424} \times 51665\,(0{,}3648 - 0{,}3623),$$

où c désigne la chaleur spécifique de la vapeur sous pression constante.

Nous pouvons adopter ici, sans commettre une grande erreur, à cause du faible écart des températures extrêmes, la valeur $c = 0,4805$ donnée par M. Regnault pour la vapeur d'une densité et sous une pression très-différentes, il est vrai, de celles qui existent ici. Moyennant cette valeur, le calcul donne $U_0 = 609,93576$.

Les éléments relatifs à l'état initial de la vapeur sont, en conséquence :

$$p_0 = 5^{at} = 51665^{kilos}; \; t_0 = 155; \; v_0 = 0^{m^3},3648; \; U_0 = 609,93576.$$

Les éléments relatifs à l'état final de la vapeur après l'expansion sont d'abord : la pression $p_1 = 1^{at} = 10333^k$ par mètre carré, et la température $t_1 = 140°$, qui sont données par l'observation directe.

La chaleur interne n'a pas dû subir d'altération : elle est donc encore égale à $609^{unités},93576$. Quant au volume spécifique v_1, nous ne pouvons que le conclure du volume spécifique de la vapeur à saturation à 100° et sous la pression d'une atmosphère, en admettant pour le coefficient de dilatation moyen entre 100 et 140° une valeur qui, d'après le tableau du § XLV, ne doit pas différer beaucoup de 0,004. Si nous supposons $\alpha = 0,004$, nous aurons :

$$v_1 = 1,6526 \times \frac{1 + 0,004 \times 140}{1 + 0,004 \times 100} = 1^{m^3},8415.$$

Or le tableau de Zenner du § XXVI nous fait voir tout de suite que ce volume spécifique compris entre les valeurs 1,8178 et 2,0314 convient à la vapeur à l'état de saturation, sous une pression intermédiaire entre $0^{at},8$ et $0^{at},9$ et à une température intermédiaire entre 93°,88 et 97°,08. Consultant ensuite la table des forces élastiques de la vapeur de M. Regnault et prenant la température 96°,5 à laquelle correspond une pression de $669^{millim},69$ de mercure, soit $9,107^k,784$ par mètre carré, nous calculons, par les méthodes si souvent appliquées, que le volume spécifique de la vapeur à saturation, sous la pression et à la température spécifiées précédemment, est de $1^{m^3},853$, lequel s'écarte assez peu du volume $v_1 = 1^{m^3},8415$, pour que nous jugions inutile de chercher

nne plus grande approximation. Enfin le calcul nous donne, pour la chaleur interne de la vapeur à saturation à 96°,5 et sous la pression de 9,107ᵏ,784, par mètre carré : $U' = 596^{cal},1515$. Les éléments propres à la vapeur à l'état de saturation et de même volume spécifique que la vapeur surchauffée à l'état final sont, en conséquence : $p' = 669^{millim},69$ de mercure ou $9,107^{k},784$; $t' = 96°,5$; $v' = 1,853$, que nous considérons comme égal à $1^{m^3},8415$, et enfin $U' = 596,1515$.

Substituant les valeurs convenables dans la formule (I) $c_1 = \frac{U_0 - U'}{t_1 - t'}$, nous obtenons, en définitive, pour la chaleur spécifique moyenne à volume constant entre les températures 96°,5 et 140°, la pression s'élevant de $9,108^{k}$ à $10,333^{k}$ par mètre carré :

$$c_1 = \frac{609,93576 - 596,1515}{140 - 96,5} = \frac{13,78426}{43,5} \doteq 0,31688.$$

Pour appliquer maintenant la formule (II) à la détermination de la chaleur spécifique à pression constante c, nous comparerons la vapeur surchauffée à 140°, dont les éléments sont :

$$p_1 = 1^{at};\ t_1 = 140°;\ v_1 = 1,8415;\ U_0 = U_1 = 609,93576,$$

à la vapeur à saturation de même force élastique et dont les éléments sont :

$$p'' = p_1 = 1^{at};\ t'' = 100°;\ v'' = 1,6526;\ U'' = 596,76.$$

La formule nous donne :

$$c = \frac{U_1 - U'' + A p_1 (v_1 - v'')}{t_1 - t''} =$$

$$= \frac{609,93576 - 596,76 + \frac{1}{424} \times 10333\,(1,8415 - 1,6526)}{140 - 100}$$

$$c = 0,44448.$$

Un raisonnement et des calculs semblables étant appliqués aux résultats des onze expériences de M. Hirn, dont nous avons précédemment donné le tableau, on trouve :

Expérience 1.

(*a*) Éléments de la vapeur à saturation sous la pression de 5 atmosphères :

$p = 51665$ kil.; $t = 152°,22$; $v = 0^{m3},3623$; $U = 608^{cal},9046$.

(*b*) Éléments de la vapeur surchauffée à l'état initial :

$p_0 = 51665$ kil.; $t_0 = 155°$; $v_0 = 0^{m3},3648$; $U_0 = 609^{cal},93576$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{en prenant } \alpha = 0,004 \\ c = 0,4805. \end{array} \right.$

(*c*) Éléments de la vapeur surchauffée après l'expansion :

$p_1 = 10333$; $t_1 = 140°$; $v_1 = 1^{m3},8415$; $U_1 = U_0 = 609^{cal},93576$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{en supposant} \\ \alpha = 0,004. \end{array} \right.$

(*d*) Éléments de la vapeur à saturation de même volume spécifique que la vapeur surchauffée après l'expansion :

$p' = 9107^{k},784$; $t' = 96°,5$; $v' = 1^{m3},853$; $U' = 596^{cal},1515$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{nous considérons} \\ v' \text{ comme égal à } v_1. \end{array} \right.$

(*e*) Éléments de la vapeur à saturation et à 100° :

$p'' = 10333$; $t'' = 100°$; $v'' = 1^{m3},6526$; $U'' = 596,76$:

$$c_1 = 0,31688; \; c = 0,44448.$$

Expérience 2.

(*a*) p, t, v, U, comme dans l'expérience 1.

(*b*) $p_0 = 51665$ kil.; $t_0 = 180°$; $v_0 = 0^{m3},3873$; $U_0 = 619^{cal},21659$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{en prenant} \\ \alpha = 0,004, \\ \text{et } c = 0,4805. \end{array} \right.$

(*c*) $p_1 = 10333$ kil.; $t_1 = 167°$; $v_1 = 1^{m3},968955$; $U_1 = U_0 = 619^{cal},21659$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{en supposant} \\ \alpha = 0,004. \end{array} \right.$

(*d*) $p' = 8587^{k},58$; $t' = 94°,9$; $v' = 1^{m3},9653$; $U' = 595^{cal},6601$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{nous considérons} \\ 1,9653 = v' \\ \text{comme égal à } v_1. \end{array} \right.$

(*e*) p'', v'', t'', U'', comme dans l'expérience 1 :

$$c_1 = 0,3267; \; c = 0,45024 \; (*).$$

(*) Si, au lieu d'adopter, pour le calcul de la chaleur interne U_0 de la vapeur surchauffée à l'état initial, la chaleur spécifique 0,4805, l'on prend la valeur 0,44448 qui résulte de l'expérience 1, on trouve, en admettant toujours $\alpha = 0,004$, $U_0 = 618^{cal},20596$, et pour les valeurs de c_1 et de c :

$$c_1 = 0,3127; \; c = 0,43516.$$

Expérience 3.

(*a*) p, t, v, U, comme dans les précédentes :

(*b*) $p_0 = 51665^k$; $t_0 = 200°$; $v_0 = 0^{m3},40536$; $U_0 = 626^{cal},61597$	on prend $\alpha = 0,004$, et $c = 0,4805$.
(*c*) $p_1 = 10333^k$; $t_1 = 189°$; $v_1 = 2^{m3},07283$; $U_1 = U_0 = 626^{cal},61597$	$\alpha = 0,004$.
(*d*) $p' = 8092^k,54$, $t' = 93°,3$; $v' = 2^{m3},07500$; $U' = 595^{cal},3527$	v' considéré comme égal à v_1.

(*e*) p'', v'', t'', U'', comme dans les précédentes :

$$c_1 = 0,32668 : c = 0,45053.$$

Expérience 4.

(*a*) p, t, v, U, comme dans les précédentes.

(*b*) $p_0 = 51665^k$; $t_0 = 220°$; $v_0 = 0^{m3},42335$; $U_0 = 634^{cal},04386$	on prend $\alpha = 0,004$, et $c = 0,4805$.
(*c*) $p_1 = 10333^k$; $t_1 = 211°$; $v_1 = 2^{m3},17664$; $U_1 = U_0 = 634^{cal},04386$	$\alpha = 0,004$.
(*d*) $p' = 7707^k,94$; $t' = 92°$; $v' = 2^{m3},17776$; $U' = 594^{cal},378454$	v' considéré comme égal à v_1.

(*e*) p'', v'', t'', U'', comme dans les précédentes :

$$c_1 = 0,3333 : c = 0,45094.$$

Expérience 5.

(*a*) Éléments de la vapeur à saturation sous la pression de $3^{at},5$.

$$p = 36165^k;\ t = 139°,24;\ v = 0^{m3},50867;\ U = 605^{cal},666.$$

(*b*) $p_0 = 36165^k$; $t_0 = 150°$; $v_0 = 0^{m3},52273$; $U_0 = 609^{cal},6369$	$\alpha = 0,004$, $c = 0,4805$.
(*c*) $p_1 = 10333^k$; $t_1 = 139°$; $v_1 = 1^{m3},83675$; $U_1 = U_0 = 609^{cal},6369$	$\alpha = 0,004$.
(*d*) $p' = 9208^k,152$; $t' = 96°,8$; $v' = 1^{m3},844$; $U' = 596^{cal},1245$	v' considéré comme égal à v_1.

(*e*) p'', t'', v'', U'', comme dans les précédentes.

$$c_1 = 0,3202 : c = 0,4452.$$

Expérience 6.

(*a*) p, t, v, U, comme dans l'expérience 5.

(*b*) $p_0 = 36165^k$; $t_0 = 200°$; $v_0 = 0^{m3},58807$; $U_0 = 628^{cal},08877$ $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = 0,004, \\ c = 0,4805. \end{array} \right.$

(*c*) $p_1 = 10333^k$; $t_1 = 192°,5$; $v_1 = 2^{m3},08936$; $U_1 = U_0 = 628^{cal},08877$ $\{ \alpha = 0,004.$

(*d*) $p' = 8032^k,30$; $t' = 93°,1$; $v' = 2^{m3},09184$; $U' = 595^{cal},18641$ $\{$ v' considéré comme égal à v_1.

(*e*) p'', t'', v'', U'', comme dans toutes les expériences précédentes :

$$c_1 = 0,3310 : c = 0,45376.$$

Expérience 7.

(*a*) p, t, v, U, comme dans les expériences 5 et 6.

(*b*) $p_0 = 36165^k$; $t_0 = 240°$; $v_0 = 0^{m3},64035$; $U_0 = 642^{cal},84956$ $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = 0,004, \\ c = 0,4805. \end{array} \right.$

(*c*) $p_1 = 10333^k$; $t_1 = 235°$; $v_1 = 2^{m3},29003$; $U_1 = U_0 = 642^{cal},84956$ $\{ \alpha = 0,004.$

(*d*) $p' = 7283^k,21$; $t' = 90°,5$; $v' = 2^{m3},2904$; $U' = 594^{cal},7766$ $\{$ v' considéré comme égal à v_1.

(*e*) p'', t'', v'', U'', comme dans toutes les expériences précédentes :

$$c_1 = 0,3327 : c = 0,45647.$$

Expérience 8.

(*a*) Éléments de la vapeur à saturation sous la pression de $2^{at},25$:

$$p = 23256^k ; t = 124°,36 ; v = 0^{m3},77088 ; U = 602^{cal},2275.$$

(*b*) $p_0 = 23256^k$; $t_0 = 143°$; $v_0 = 0^{m3},80926$; $U_0 = 609^{cal},07891$ $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = 0,004, \\ c = 0,4805. \end{array} \right.$

(*c*) $p_1 = 10333^k$; $t_1 = 136°,5$; $v_1 = 1^{m3},82494$; $U_1 = U_0 = 609^{cal},07891$ $\{ \alpha = 0,004.$

(*d*) $p' = 9275^k,608$; $t' = 97°$; $v' = 1^{m3},8273$; $U' = 596^{cal},321$ $\{$ v' considéré comme égal à v_1.

(*e*) p'', t'', v'', U'', comme dans les expériences précédentes :

$$c_1 = 0,3278 : c = 0,4526.$$

Expérience 9.

(a) p, t, v, U, comme dans l'expérience 8.

(b) $p_0 = 23256^k$; $t_0 = 200°$; $v_0 = 0^{m3},92664$; $U_0 = 630^{cal},02923$ $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = 0,004, \\ c = 0,4805. \end{array} \right.$

(c) $p_1 = 10333^k$; $t_1 = 195°,5$; $v_1 = 2^{m3},10352$; $U_1 = U_0 = 630^{cal},02923$ $\{ \alpha = 0,004.$

(d) $p' = 8002^k,376$; $t' = 93°$; $v' = 2^{m3},1022$; $U' = 595^{cal},20794$ $\{$ v' considéré comme égal à v_1.

(e) p'', t'', v'', U'', comme dans toutes les expériences précédentes :

$$c_1 = 0,3397 : c = 0,4530.$$

Expérience 10.

(a) p, t, v, U, comme dans les expériences 8 et 9.

(b) $p_0 = 23256^k$; $t_0 = 220°$; $v_0 = 0^{m3},96715$; $U_0 = 637^{cal},4173$ $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = 0,004, \\ c = 0,4805. \end{array} \right.$

(c) $p_1 = 10333^k$; $t_1 = 216°$; $v_1 = 2^{m3},20072$; $U_1 = U_0 = 637^{cal},4173$ $\{ \alpha = 0,004.$

(d) $p' = 7650^k,136$; $t' = 91°,8$; $v' = 2^{m3},19748$; $U' = 594^{cal},86844$ $\{$ v' considéré comme égal à v_1.

(e) p'', t'', v'', U'', comme dans toutes les expériences précédentes :

$$c_1 = 0,3426 : c = 0,4656.$$

Expérience 11.

(a) p, t, v, U, comme dans les expériences 8, 9 et 10.

(b) $p_0 = 23256^k$; $t_0 = 230°$; $v_0 = 0^{m3},98841$; $U_0 = 641^{cal},0562$ $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = 0,004, \\ c = 0,4805. \end{array} \right.$

(c) $p_1 = 10333^k$; $t_1 = 227°$; $v_1 = 2^{m3},25226$; $U_1 = U_0 = 641^{cal},0562$ $\{ \alpha = 0,004.$

(d) $p' = 7422^k,608$; $t' = 91°$; $v' = 2^{m3},25262$; $U' = 594^{cal},8378$ $\{$ v' considéré comme égal à v_1.

(e) p'', t'', v'', U'', comme dans tout ce qui précède :

$$c_1 = 0,3398 : c = 0,4639.$$

On remarquera la petitesse de l'écart qui existe entre les valeurs de c_1 et de c dédnites des expériences de M. Hirn : bien que les températures t_1 varient dans ces expériences d'environ 100°, depuis 136°,5 jusqu'à 235°, toutes ces valeurs sont comprises pour c_1 entre 0,31688 et 0,3426, et pour c entre 0,44448 et 0,4656; ces dernières restent notablement inférieures à la chaleur spécifique 0,4805 déterminée expérimentalement par M. Regnault, et dont nous avons dû nous servir pour calculer la chaleur interne U_0 de la vapeur surchauffée à l'état initial. Il paraît donc que la chaleur spécifique de la vapeur d'eau prise à l'état de saturation à 100°, et se dilatant par un accroissement de température sous la pression constante d'une atmosphère, ne varie pas beaucoup entre 100 et 240° environ, et qu'on pourrait, dans les applications pratiques, la supposer constante et égale à 0,45, sans s'exposer à commettre de très-graves erreurs.

L'exactitude de cette conclusion est subordonnée à celle du coefficient de dilatation α que nous avons supposé constant et égal à 0,004 ou $\frac{1}{250}$, dans le calcul de la chalenr interne U_0 de la vapeur surchauffée à l'état initial et du volume spécifique v_1 de la vapeur surchauffée, après l'expansion subite, dans les expériences de M. Hirn. Il est aisé de rendre manifeste l'influence exercée par cette valeur du coefficient de dilatation qui est très-incertaine. En effet, dans la formule (II)

$$c = \frac{U_1 - U'' + Ap_1\,(v_1 - v'')}{t_1 - t''},$$

le coefficient de dilatation α influe seulement sur les valeurs calculées du volume spécifique v_1 et de la chaleur interne $U_1 = U_0$. Pour calculer v_1, nous partons du volume spécifique $v'' = 1^{m^3},6526$ de la vapeur d'eau à saturation et à 100° et nous posons :

$$v_1 - v'' = 1{,}6526 \times \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha \times 100^\circ} - 1{,}6526 =$$
$$1{,}6526 \times \frac{\alpha\,(t_1 - 100)}{1 + 100\,\alpha};$$

le terme $Ap_1 (v_1 - v'')$ devient, en y remplaçant p_1 par 10333^k, A par $\frac{1}{424}$, et $v_1 - v''$ par sa valeur :

$$Ap_1 (v_1 - v'') = \frac{10333 \times 1{,}6526}{424 \times (1+100\alpha)} \alpha (t_1 - 100) =$$

$$= 40{,}2743 \frac{\alpha}{1+100\alpha} (t_1 - 100).$$

Quant au terme U_1 ou U_0, nous avons posé :

$$U_0 = U_1 = U + c (t_0 - t) - Ap (v_0 - v),$$

et

$$v_0 - v = v \times \frac{1 + \alpha' t_0}{1 + \alpha' t} - v = v \frac{\alpha' (t_0 - t)}{1 + \alpha' t}.$$

(En distinguant ici par un accent le coefficient α' de dilatation, sous la pression p_1, entre les températures t_0 et t, du coefficient α qui se rapporte à la pression d'une atmosphère entre les températures 100° et t_1.)

On a donc $U_0 = U_1 = U + c (t_0 - t) - \frac{pv}{424} \frac{\alpha' (t_0 - t)}{1+\alpha' t}$.

Moyennant ces substitutions, la valeur de c devient :

$$(\mathrm{M}) \quad c = \frac{U - U'' + {}^1c (t_0 - t) - \frac{pv}{424} \frac{\alpha' (t_0 - t)}{1 + \alpha' t}}{t_1 - 100} + 40{,}2743 \frac{\alpha}{1+100\alpha}.$$

(Je désigne par ${}^1c$, afin de la distinguer de c, la valeur de la chaleur spécifique employée pour calculer U_0 en fonction de U, de v, de la température t et de la température t_0 donnée par l'observation.)

La formule (M) a l'avantage de mettre en évidence l'influence de la valeur adoptée pour ${}^1c$ et pour les coefficients de dilatation α et α' sur la valeur de c. On voit que celle-ci, toutes choses égales, d'ailleurs, augmente avec α et avec ${}^1c$ et diminue un peu à mesure qu'on prend pour α' une valeur plus grande. Ainsi, dans l'expérience 1, en adoptant $\alpha = \alpha' = 0{,}004$ ou $\frac{1}{250}$ et ${}^1c = 0{,}4805$, on

obtient la valeur $c = 0,44448$. Si, en conservant à α' la valeur 0,004, qui a une très-petite influence, on adopte pour α la valeur $\frac{1}{273}$ qui convient aux gaz permanents, $'c$ étant toujours pris égal à 0,4805, le calcul donne :

$$c = 0,43739.$$

On peut se demander quelle devrait être la valeur observée de la température t_1 de la vapeur, après son expansion subite, pour que la formule (M) donnât $c = {'c} = 0,4805$, dans l'hypothèse de certaines valeurs attribuées à α et α'.

Si nous prenons l'expérience (1) dans laquelle $t_0 = 155°$ et $t = 152°,22$, et si nous supposons $\alpha = \alpha' = 0,004$, la formule (M), en effectuant tous les calculs numériques et laissant seulement en évidence $'c$ et t_1, se réduit à :

$$c = \frac{11,8395 + {'c} \times 2,78}{t_1 - 100} + 0,11507.$$

Pour qu'elle nous donnât $c = {'c} = 0,4805$, il faudrait que t_1 satisfît à l'équation.

$$0,4805 = \frac{11,8395 + 0,4805 \times 2,78}{t_1 - 100} + 0,11507\,;$$

ce qui exigerait que $t_1 - 100$ fût égal à :

$$\frac{11,8395 + 0,4805 \times 2,78}{0,4801 - 0,11507} = 36,05,$$

c'est-à-dire que la température t_1 de la vapeur surchauffée après l'expansion subite fût égale à 136°,05 au lieu de 140° donnés par l'observation.

Enfin si, adoptant pour t_1, la valeur observée 140° et prenant toujours $\alpha = \alpha' = 0,004$, on se borne à exprimer que dans la formule (M) c doit être égal à $'c$, ce qui revient à considérer la chaleur spécifique c comme invariable, indépendante de la température et de la pression, la formule (M) nous donnerait :

$$c = 0,4417.$$

Les autres expériences de M. Hirn étant soumises à une discussion analogue, on reconnaît : 1° que l'hypothèse de l'invariabilité de la chaleur spécifique exprimée par l'égalité entre c et $'c$ conduit à des valeurs de c de plus en plus petites, à mesure que l'écart $t_0 - t$ entre les températures de la vapeur surchauffée à l'état initial et de la vapeur à saturation sous la même pression est plus considérable, sans que toutefois cette valeur de c descende jamais au-dessous de 0,38 ou de 0,37, suivant que l'on adopte $\frac{1}{250}$ ou $\frac{1}{273}$ pour les valeurs α et α' du coefficient de dilatation ; 2° que la température t_1, qui donnerait pour c la valeur 0,4085, $'c$ étant lui-même pris égal d'abord à 0,4805, s'écarte d'autant plus de la température t_1, telle qu'elle est fournie par l'expérience, que $t_0 - t$ est plus grand; 3° que les hypothèses diverses sur les valeurs de α, de α' et même de $'c$ influent bien moins sur la valeur calculée de la chaleur spécifique c_1 à volume constant que sur celle de la chaleur spécifique à pression constante c. Par exemple, dans l'expérience 7, dont les données sont :

$$p_0 = 3^{at},5 \text{ ou } 36165^k ; \; t_0 = 240^\circ ; \; p_1 = 1^{at} = 10333^k, \text{ et } t_1 = 235^\circ,$$

la formule (M) donne :

$$\text{Pour } \alpha = \alpha' = 0{,}004 \text{ ou } \frac{1}{250} \text{ et } 'c = 0{,}4805 \ldots\ldots \quad c = 0{,}45647,$$

ainsi que nous l'avons déjà trouvé ;

$$\text{Pour } \alpha' = 0{,}004, \; \alpha = \frac{1}{273} \text{ et } 'c = 0{,}4805 \ldots\ldots \quad c = 0{,}44938.$$

Pour que, dans l'hypothèse de $\alpha = \alpha' = 0{,}004$ et de $'c = 0{,}4805$, la formule donnât aussi $c = 0{,}4805$, il faudrait que $t_1 - 100$ fût égal à :

$$\frac{46{,}0899}{0{,}4805 - 0{,}11507} = \frac{46{,}0899}{0{,}36543} = 126^\circ{,}12 ;$$

ce qui exigerait que t_1 fût seulement égal à 226°,12, tandis que l'observation a donné 235°.

Enfin, dans l'hypothèse de l'invariabilité de la chaleur spécifique, de l'égalité, par conséquent, entre c et ${}^{1}c$, α et α' étant pris l'un et l'autre égaux à 0,004, on trouve en partant de la température observée $t_1 = 235°$,

$$c = \frac{8,906 + 0,11507 \times 135 - 0,11147 \times 100,76}{139,24 + 235 - 240 - 100} = \frac{13,2087328}{34,24} =$$
$$= 0,38576.$$

Dans la même hypothèse de l'égalité entre ${}^{1}c$ et c, α et α' étant pris l'un et l'autre égaux à $\frac{1}{273}$, on trouve :

$$c = \frac{8,906 + 0,10797 \times 135 - 0,10526 \times 100,76}{34,24} = \frac{12,8759524}{34,24} =$$
$$= 0,37605.$$

La valeur attribuée aux coefficients α et α', entre les limites présumables $\frac{1}{250}$ et $\frac{1}{273}$, influe finalement assez peu sur la valeur calculée de la chaleur spécifique c.

On voit, par la discussion précédente, que les expériences de M. Hirn donnent, pour la chaleur spécifique c de la vapeur d'eau sous la pression constante d'une atmosphère, depuis la température de 100° jusqu'à plus de 200°, une valeur notablement inférieure à celle (0,4805) que M. Regnault a trouvée par l'expérience directe, sous la même pression, entre les températures de 120 et 220°.

Ce résultat est-il certain? Nous ne le pensons pas. Peut-être existe-t-il dans le mode d'expérimentation une cause d'erreur constante qui a augmenté les températures finales t_1 de la vapeur après l'expansion? La vapeur, animée d'une grande vitesse au moment où elle traverse le petit orifice d'écoulement qui termine la partie horizontale du tuyau d'amenée, subit alors une diminution considérable de température, qui se relève à mesure que la force vive de la vapeur s'éteint dans les premier et deuxième

compartiments de la caisse en bois où elle se répand. Lors de l'abaissement de température au passage de l'orifice d'écoulement, la vapeur reçoit de la chaleur du tuyau plus chaud passant à travers les parois de la caisse en bois, et c'est là une cause d'augmentation de sa chaleur interne et par conséqnent de la température finale qu'on observe lorsqu'elle est arrivée à un état voisin de l'équilibre, sous la pression atmosphérique. Or nous avons vu qu'une erreur en plus sur la température t_1 donne lieu à une erreur en moins sur les valeurs calculées des denx chaleurs spécifiques c_1 et c à volume constant et à pression constante.

En définitive, les valeurs assez peu différentes les unes des autres que fournit le calcul pour la chaleur spécifique c, sous la pression constante de l'atmosphère, en partant des données de l'observation dans les expériences où la température t_1 a varié depuis 136° jusqu'à 235°, rendent très-probable que cette chaleur, en partant de la vapeur à saturation et à 100°, varie, en effet, assez peu entre 100° et 235°; il en est de même de la chaleur spécifique à volume constant c_1. D'ailleurs, la valeur déduite des expériences de M. Hirn diffère assez peu de celle que M. Regnault a donnée, pour que nous trouvions dans ces expériences une confirmation plutôt qu'une infirmation du résultat obtenu par ce dernier physicien. Nous allons, au reste, montrer que la chaleur spécifique c peut varier entre des limites assez étendues, sans qu'il en résulte une influence sensible sur les résultats pratiques qu'on peut attendre de l'emploi de la vapeur surchauffée dans nos machines à vapeur actuelles.

XLVII. Concevons qu'un cylindre de machine à vapeur soit alimenté avec de la vapeur surchauffée à la pression de 5 atmosphères et à la température de 240°.

La vapeur à saturation et à 5 atm. possède une température de 152°,22, et son volume spécifique est de $0^{m^3},5623$, sa chaleur interne de $608^{cal.}9046$. En admettant que le coefficient moyen de dilatation de la vapeur sous la pression constante de 5 atm. entre 152°,22 et 240° soit égal à 0,004 ou $\frac{1}{250}$, le volume du kilogramme de vapeur surchauffée à 240° sera :

$$0^{m^3},3623 \times \frac{250 + 240}{250 + 152,22} = 0^{m^3},441,$$

et la chaleur interne de ce kilogramme de vapeur sera, suivant que l'on adoptera pour c la valeur 0,4805 ou la valeur 0,44 :

$$608,9046 + 0,4805 \times 87,78 - \frac{51665}{424}(0,441 - 0,3623) =$$
$$= 641^{cal},4932. \quad (c = 0,4805),$$

ou bien,

$$608,9046 + 0,44 \times 87,78 - \frac{51665}{424}(0,441 - 0,3623) =$$
$$= 637^{cal},9381.. \quad (c = 0,44).$$

Le travail développé sur le piston pendant l'introduction de la vapeur serait, dans l'un et l'autre cas, égal à :

$$51665\,(0^{m^3},441 - 0^{m^3},001) = 51665 \times 0^{m^3},44 = 22732^{k} \times {}^{m},6.$$

Si la vapeur se dilate, sans addition ni soustraction de chaleur, en exerçant sur le piston qu'elle pousse une pression égale à la force élastique qu'elle posséderait à chaque instant dans l'état de repos, eu égard à sa température et à sa pression décroissantes à mesure que le volume augmente, l'équation générale

$$dQ = cdt - (c - c_1)\left(\frac{dt}{dp}\right) dp$$

sera applicable, et nous exprimerons que la détente a lieu, sans addition ni soustraction de chaleur, en y posant $dQ = o$, ce qui donne :

$$(m) \qquad cdt = (c - c_1)\left(\frac{dt}{dp}\right) dp.$$

Or la formule générale du § X, chap. I

$$(c - c_1)\left(\frac{dt}{dp}\right) \times \left(\frac{dt}{dv}\right) = A\varphi(t),$$

donne :

$$(c - c_1)\left(\frac{dt}{dp}\right) = \frac{A\varphi(t)}{\left(\frac{dt}{dv}\right)},$$

et en remplaçant $\varphi(t)$ par sa valeur $a + t$,

$$(c - c_1)\left(\frac{dt}{dp}\right) = \frac{A(a+t)}{\left(\frac{dt}{dv}\right)} = \frac{A(273+t)}{\left(\frac{dt}{dv}\right)}.$$

Cette valeur étant substituée dans (m), il vient :

$$(n) \qquad cdt = \frac{A(273+t)}{\left(\frac{dt}{dv}\right)}\, dp.$$

Pour tirer de cette équation la valeur de p correspondante à une température donnée t, il faudrait connaître $\left(\frac{dt}{dv}\right)$ et la chaleur spécifique c en fonction de p et de t. Si nous supposons que c a une valeur constante, ainsi que le coefficient de dilatation, tant que la vapeur demeure surchauffée, ce qui revient à admettre que cette vapeur se comporte comme un gaz permanent, sauf les valeurs particulières de c et de α, l'équation (n) s'intégrera sans difficulté. En effet, en appelant v_0 le volume à 0° et sous la pression p de la vapeur considérée comme un gaz permanent, le volume v à la température t et sous la même pression p sera :

$$(p) \qquad v = v_0 + \alpha v_0 t;$$

et si v'_0 désigne le volume spécifique de la vapeur à 0° et sous une pression fixe et déterminée p'_0, qui sera, par exemple, la pression moyenne de l'atmosphère, soit 760 millim. de mercure, on aura, en supposant la loi de Mariotte applicable :

$$v_0 p = v'_0 p'_0;\ \text{d'où}\ v_0 = \frac{v'_0 p'_0}{p},$$

et en substituant dans (p) :

$$v = \frac{p'_0 v'_0}{p} + \frac{\alpha p'_0 v'_0}{p}\, t.$$

En supposant dans cette dernière que t et v varient seuls, la

pression p demeurant constante, la différentiation donne, pour la dérivée partielle $\left(\frac{dt}{dv}\right)$ de la température prise par rapport au volume :

$$\left(\frac{dt}{dv}\right) = \frac{p}{\alpha p'_0 v'_0}.$$

Cette valeur étant portée dans (n), il vient :

$$cdt = \frac{A \alpha p'_0 v'_0 (273 + t)}{p} dp;$$

d'où l'on tire :

$$\frac{dt}{273 + t} = \frac{A \alpha p'_0 v'_0}{c} \frac{dp}{p};$$

et en intégrant entre des limites déterminées et correspondantes t et p_0, t et p, attendu que α et c sont supposés constants, comme A et $p'_0 v'_0$:

$$\text{Log.}\left[273 + t\right] - \text{Log.}\left[273 + t_0\right] =$$

$$= \frac{A \alpha p'_0 v'_0}{c} \left\{\text{Log.}\, p - \text{Log.}\, p_0\right\}. \qquad \text{(N)}$$

Les logarithmes peuvent être pris dans un système quelconque.

La valeur du coefficient $\frac{A \alpha p'_0 v'_0}{c}$ dépend des valeurs numériques attribuées à α et à c. On a d'ailleurs : $A = \frac{1}{424}$, et si l'on prend p'_0 égal à la pression atmosphérique, soit 10333 kilog. sur un mètre carré, on a :

$v'_0 = \frac{1{,}6526}{1 + 100\alpha}$, puisque 1,6526 est le volume spécifique de la vapeur d'eau à 100°, et sous la pression de 10333 kilog. par mètre carré.

$$\text{Pour } \alpha = \frac{1}{250},\ v'_0 = \frac{1{,}6526}{1{,}4} = 1{,}1804.$$

Moyennant ces valeurs on aura :

Pour $c = 0,4805$:

$$\frac{A\alpha p'_0 v'_0}{c} = \frac{\frac{1}{424} \times \frac{1}{250} \times 10333 \times 1,1804}{0,4805} = 0,23947,$$

Pour $c = 0,44$:

$$\frac{A\alpha p'_0 v'_0}{c} = \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 0,26151.$$

L'équation (N), suivant que l'on prend $c = 0,4805$ ou $0,44$, donne :

Dans le premier cas :

$$\text{Log.}\ p_0 = \text{Log.}\ p - \frac{\text{Log.}\ (273 + t) - \text{Log.}\ (273 + t_0)}{0,23947}\ ; \qquad (a)$$

Dans le second cas :

$$\text{Log.}\ p_0 = \text{Log.}\ p - \frac{\text{Log.}\ (273 + t) - \text{Log.}\ (273 + t_0)}{0,26151}. \qquad (a')$$

Appliquons ces équations à la vapeur surchauffée à 240°, sous la pression de 5 atmosphères, en y faisant $p = 51665$ et $t = 240°$, et cherchons la pression p_0 correspondante à une température inférieure à 240°, à 100° par exemple. Pour cela, il faudra poser $t_0 = 100°$.

On a ainsi, par l'équation (a), ($c = 0,4805$) :

$$\text{Log.}\ p_0 = \text{Log.}\ 51665 - \frac{\text{Log.}\ 513 - \text{Log.}\ 373}{0,23947}\ ;$$

par l'équation (a'), ($c = 0,44$) :

$$\text{Log.}\ p_0 = \text{Log.}\ 51665 - \frac{\text{Log.}\ 513 - \text{Log.}\ 373}{0,26151}.$$

Faisant usage des logarithmes vulgaires :

Log. 51665 = 4,7131964. Log. 513 = 2,7101174
Log. 373 = 2,5717088
Différence. 0,1384086

$$\frac{0,1384086}{0,23947} = 0,5779789; \quad \frac{0,1384086}{0,26151} = 0,5292669.$$

Donc, dans l'hypothèse $c = 0,4805$:

Log. $p_0 = 4,7131964 - 0,5779789 = 4,1352175$, et $p_0 = 13653^{\text{kilog}}$.

Dans l'hypothèse $c = 0,44$:

Log. $p_0 = 4,7131964 - 0,5292669 = 4,1839295$, et $p_0 = 15273^{\text{kilog}}$.

Ces valeurs de p_0, étant l'une et l'autre supérieures à la pression maximum que la vapeur d'eau puisse exercer à la température de 100°, ne sauraient exister. Il en résulte que, dans les deux hypothèses, la vapeur surchauffée, en se refroidissant graduellement à mesure qu'elle se dilate, approche du point de saturation qu'elle atteint avant que la température se soit abaissée jusqu'à 100°. La question est maintenant de déterminer le degré de température à laquelle la vapeur, dans son expansion, sera arrivée au point juste de saturation. C'est à quoi l'on arrive par quelques tâtonnements.

En posant dans l'équation (a) correspondante à l'hypothèse $c = 0,4805$, $t_0 = 110°$, on trouve la valeur corrélative de Log $p_0 = 4,7131964 - 0,5299979 = 4,1831985$, et $p_0 = 15247^{\text{k}}$; 15247 kilog. par mètre carré équivalent à $1121^{\text{mm}},1$ de mercure; or la pression de la vapeur à saturation et à 110° est seulement, d'après les tables de M. Regnault, de $1075^{\text{mm}},4$ de mercure. La vapeur arrive donc au point de saturation, avant 110°.

Essayant $t_0 = 115°$, on trouve :

Log $p_0 = 4,7131964 - 0,5064756 = 4,2067208$, et $p_0 = 16096^{\text{k}}$, soit $1183^{\text{mm}},5$ de mercure. La pression de la vapeur à saturation et à 115° étant de $1269^{\text{mm}},4$, on voit que la vapeur, dans son expansion, n'est point encore arrivée au point de saturation, lorsque sa température est descendue à 115°. La température que nous cherchons est donc comprise entre 110° et 115°.

Essayant $t_0 = 112°$, nous trouvons :

Log $p_0 = 4,7131964 - 0,5205525 = 4,1926439$, et $p_0 = 15583^{\text{k}}$, soit $1145^{\text{mm}},8$ de mercure. Ce nombre diffère très-peu de

$1149^{mm},83$ qui, dans les tables de M. Regnault, correspond à 112°. C'est donc à 112° environ que la vapeur, en se détendant sans addition ni soustraction de chaleur, arrivera au point de saturation, dans l'hypothèse où la chaleur spécifique c serait invariable et égale à 0,4805.

Des calculs semblables montrent que, dans l'hypothèse $c = 0{,}44$, le point de satution serait atteint à une température comprise entre 116° et 117°, et plus voisine de 116°.

Raisonnons d'abord dans la première hypothèse.

Nous trouvons dans le tableau du professeur Zeuner, § XXVI, que le volume spécifique de la vapeur d'eau à saturation et à 112° est compris entre $1^{m3},1255$ et $1^{m3},0575$, et la chaleur interne, sous l'unité de poids, entre $599^{cal},51$ et $599^{cal},97$. L'interpolation nous conduit à adopter les nombres suivants :

Volume spécifique de la vapeur à saturation et à 112° $1^{m3},1113$.
Chaleur interne — — $599^{cal},595$.

Or la chaleur interne de la vapeur, dans son état initial, à 240° et sous la pression de $5^{at} = 51665^{k}$ par mètre carré, était de $641^{cal},4932$. Il a donc disparu, pendant l'expansion, depuis le volume primitif de $0^{m3},441$ jusqu'au volume final de $1^{m3},1113$, tandis que la température est descendue de 240° à 112°, et la pression de 51665 kilog. à 15583 kilog. par mètre carré, $641{,}4932 - 599{,}595 = 41^{cal},8982$, lesquelles ont été converties en une quantité équivalente de travail mécanique qui sera, par conséquent, exprimé par $424 \times 41{,}8982 = 17764^{k \times m},8$. Ainsi, durant l'expansion de $0^{m3},441$ à $1^{m3},1113$, c'est-à-dire dans le rapport de 2,52 à 1 du volume primitif, la vapeur restant toujours surchauffée a exercé sur le piston une pression moyenne de,

$$\frac{17764{,}8}{1{,}1113 - 0{,}441} = 26435^{kilog} \text{ par mètre carré.}$$

Nous sommes maintenant arrivé à avoir 1 kilogramme de vapeur à saturation et à 112° sous un volume de $1^{m3},1113$. Concevons que cette vapeur continue à se détendre, sans addition ni soustraction de chaleur, en exerçant sur le piston mobile une pres-

sion constamment égale à la force élastique décroissante qu'elle posséderait à l'état de repos, jusqu'à ce que sa température soit descendue de 112° à 60°. On trouve, en appliquant les principes et les méthodes de calcul développés dans le § XXX, que, arrivée à cette dernière température, une partie de la vapeur se sera liquéfiée, et qu'on aura un mélange de vapeur et d'eau dans les proportions de $0^k,89758$ de vapeur et $0^k,1042$ d'eau liquide; que le volume de ce mélange sera de $6^{m^3},8914$, c'est-à-dire à peu près 6,2 fois le volume de la vapeur saturée à 112° et 15 fois le volume de la vapeur surchauffée à l'état initial. On trouve que la chaleur interne du mélange d'eau et de vapeur sera de $534^{cal},0579$, qui, retranchées de $599^{cal},595$, donnent, pour la chaleur disparue et convertie en travail mécanique par l'expansion de la vapeur, depuis qu'elle a atteint le point de saturation à 112° : $65^{cal},5571$. Le travail mécanique développé durant cette dernière période est donc de $65,5571 \times 424 = 27787^{k \times m},7$.

En résumé, dans l'hypothèse du coefficient de dilatation α constant et égal à $\frac{1}{250}$ et de la chaleur spécifique c constante et égale à 0,4805, 1 kilogramme de vapeur surchauffée à 240° et sous la pression de 5 atm. ou 51665 kilog. par mètre carré aura fourni le travail mécanique suivant :

Pendant l'admission de la vapeur surchauffée dans le cylindre, sous la pression constante de 5 atm., le volume de cette vapeur étant de $0^{m^3}441$.	$22732^{k \times m},6$
Pendant l'expansion de cette vapeur, depuis le volume $0^{m^3},441$ jusqu'au volume $1^{m^3},1113$ égal à 2,52 fois le volume primitif, la vapeur étant arrivée alors à la température de 112° et au point de saturation.	$17764^{k \times m},8$
Pendant l'expansion de la vapeur maintenant saturée, depuis le volume de $1^{m^3},1113$ jusqu'à $6^{m^3},8914$, le mélange d'eau et de vapeur étant finalement à la température de 60° et égal à 15 fois le volume initial de la vapeur surchauffée. . . .	$27787^{k \times m},7$
Travail mécanique total.	$68285^{k \times m},1$

Supposons que la pression résistante dans le condenseur soit constamment égale à la force élastique de la vapeur à saturation et à 50°, savoir $1250^k,6$ par mètre carré. La contre-pression derrière le piston aura donné lieu à un travail résistant exprimé par $1250^k,6 \times 6,8914 =$ . . . . $8618^{k \times m},4$

Le travail mécanique absorbé pour ramener du condenseur dans l'atmosphère environ 25 kilog. d'eau de condensation pour chaque kilogramme de vapeur employé dans la machine sera de $0,026 \times (10333 - 1250,6)$. . . . . $236^{k \times m},1$

Total du travail résistant occasionné par la contre-pression et l'extraction de l'eau du condenseur. . . $8854^{k \times m},5$

lesquels, étant déduits de $68285^{k \times m},1$, il reste, pour le travail mécanique théoriquement utilisé : $59430^{k \times m},6$, qui sont l'équivalent de $140^{cal},1792$.

La chaleur nécessaire à la conversion d'un kilogramme d'eau liquide à la température de 50° en 1 kilogramme de vapeur surchauffée à 240°, sous la pression de 5 atmosphères, est, dans l'hypothèse admise que $c = 0,4805$, égale à :

$$606,5 + 0,305 \times 152,22 + 0,4805\,(240 - 152,22) - 50 = 645^{cal},105.$$

Le rapport de la chaleur utilisée à la chaleur appliquée à la vaporisation de l'eau et à la surchauffe de la vapeur est donc : $\frac{140,1792}{645,105} = 0,217$.

Reprenons maintenant la suite de la seconde hypothèse où la valeur constante attribuée à la chaleur spécifique $c = 0,44$. Nous avons vu que la vapeur est arrivée au point de saturation à 116° environ. Supposons que cette vapeur continue à se détendre, sans addition ni soustraction de chaleur, en exerçant sur le piston mobile une pression constamment égale à sa propre force élastique à l'état d'équilibre, jusqu'à ce que sa température soit tombée à 60°. Nous trouvons alors que le fluide moteur se composera finalement de $0^k,8911$ de vapeur et $0^k,1089$ d'eau liquide condensée; que ce

mélange occupera un volume de $6^{m^3},8417$ égal à 15,51 fois celui de la vapeur surchauffée à l'état initial ; que la chaleur interne de ce mélange d'eau et de vapeur est de $530^{cal},6454$, lesquelles étant retranchées de 637,9381, qui exprime, dans la présente hypothèse, la chaleur interne de la vapeur surchauffée, on a, pour la quantité de chaleur convertie en travail mécanique, pendant toute la durée de la détente : $107^{cal},2927$, qui sont l'équivalent de. . . . . $45492^{k\times m},1$

Ajoutant le travail développé pendant l'admission sous la pression constante de 5 atmosphères. . . . 22752 ,6

on a pour la totalité du travail utilisé. . . . . . . $68224^{k\times m},7$

Le travail résistant de la contre-pression est de $1250{,}6 \times 6{,}8417 =$	$8556^{k\times m},23$	
Le travail absorbé par l'exhaustion du condenseur.	236 ,10	
	$8792^{k\times m},33$. .	8792 ,3
Travail total utilisé.		$59432^{k\times m},4$

C'est l'équivalent de $140^{cal},1708$.

La chaleur appliquée à la transformation d'un kilogramme d'eau liquide à 50° en vapeur surchauffée à 240° sous la pression de 5 atmosphères étant exprimée, dans l'hypothèse actuelle, par $606{,}5 + 0{,}305 \times 152{,}22 + 0.44\,(240 - 152{,}22) - 50 =$ $641^{cal},5503$. Le rapport de la chaleur convertie en travail mécanique à la chaleur appliquée à la transformation de l'eau en vapeur surchauffée est : $\frac{140{,}1708}{641{,}5503} = 0{,}218$.

La valeur attribuée à la chaleur spécifique, sous pression constante, peut donc varier d'un dixième (de 0,44 à 0,48) sans exercer une influence sensible sur ce rapport final.

La substitution du coefficient de dilatation constant $\frac{1}{273}$ au coefficient $\frac{1}{250}$ a pour effet d'abaisser, dans le cas où l'on prend $c = 0{,}4805$, la température à laquelle la vapeur surchauffée atteint, en se dilatant, le point de saturation de 112 à 107°, et

d'augmenter le rapport final de la chaleur convertie en travail mécanique à celle qui est employée à transformer l'eau d'alimentation à 50° en vapeur surchauffée, dans le rapport de 1 à 1,0094, ce qui est insignifiant.

Nous croyons pouvoir conclure de cette discussion, malgré l'ignorance où nous sommes encore, à beaucoup d'égards, sur les propriétés physiques de la vapeur d'eau surchauffée, que les résultats des calculs que nous venons de présenter diffèrent peu de ceux qui appartiennent réellement à la vapeur surchauffée, employée dans nos machines à vapeur ordinaires, suivant le mode habituel, tel que nous l'avons défini avec précision.

Nous rapprocherons maintenant ces résultats de ceux que nous avons obtenus, en partant de bases beaucoup moins incertaines, pour la vapeur à saturation, à 150° de température, sous la pression correspondante de $4^{at},7$, dans la supposition que cette vapeur se détend aussi, sans addition ni soustraction de chaleur, jusqu'à ce que la température soit abaissée à 60°, le piston mobile subissant la contre-pression de $1250^{k},6$ par mètre, et la chaudière étant alimentée d'eau à 50°.

Volume initial du kilogr. de vapeur à saturation et à 150°.	$0^{m^3},5825$
Volume final du mélange d'eau et de vapeur à la fin de la détente poussée jusqu'à la température de 60° et à la pression correspondante de 1/5 d'atmosphère	$6^{m^3},4591$
Rapport du volume final au volume initial. .	16,8 à 1
Travail mécanique obtenu, déduction faite du travail absorbé par la contre-pression et l'exhaustion du condenseur.	$54446^{k\times m},2$
Chaleur équivalente à ce travail.	$128^{cal.},46$
Chaleur nécessaire pour la conversion d'un kilogr. d'eau à 50° en vapeur à saturation et à 150°. . .	$602^{cal.},1575$
Rapport de la chaleur convertie en travail à la chaleur utilement appliquée à la conversion de l'eau en vapeur.	0,213

La différence entre 0,213, 0,217, 0,218 et même 0,220 serait

certainement insensible dans la pratique. Nous sommes donc amené à conclure, contrairement à l'opinion assez généralement répandue, que l'économie obtenue de l'emploi de la vapeur surchauffée, *dans les conditions ordinaires des machines généralement usitées*, économie dont nous ne contestons pas la réalité, est due à ce que la surchauffe est réalisée au moyen de la chaleur des gaz résidus de la combustion, qui, autrement, serait perdue; qu'elle tient, par conséquent, à une amélioration des foyers et une meilleure utilisation du combustible et non à la surchauffe en elle-même.

Cependant l'équation générale $\frac{Q-Q'}{Q} = \frac{T-t}{273+T}$ (§ VII), que nous avons appliquée dans les §§ XXI et XXX, nous donne, en y faisant $T = 240°$ et $t = 60$ pour la limite supérieure du rapport de la chaleur convertie en travail à la chaleur empruntée à la source supérieure de chaleur par le corps intermédiaire :

$$\frac{Q-Q'}{Q} = \frac{180}{513} = 0,351.$$

Cette limite est théoriquement atteinte dans la machine à air conçue par M. Franchot, et le serait également, si la vapeur y était substituée à l'air. Nous avons vu qu'elle est bien près de l'être dans les machines ordinaires où la vapeur à saturation est condensée, après une détente sans addition ni soustraction de chaleur, dans la proportion de 17 à 20 fois le volume initial. Pourquoi en demeure-t-on si éloigné, lorsqu'on emploie la vapeur surchauffée dans les conditions définies que nous avons prises pour éléments de nos calculs? Il suffit, pour l'apercevoir, de se rappeler les principes généraux du chapitre I. Les choses ne se passent pas, en effet, comme si l'eau liquide était d'abord mise en rapport avec une source indéfinie de chaleur à 240° et se vaporisait à cette température, mais bien comme si l'eau, qui se vaporise d'abord à 152°,22, était, après sa vaporisation, mise en rapport avec une source de chaleur à 240°.

CHAPITRE IV.

DES CORPS SOLIDES ET LIQUIDES.

XLVIII. Les principes fondamentaux et les équations générales du chapitre I s'appliquent aux corps solides et liquides comme aux corps gazeux. Les premiers se prêtent beaucoup moins bien que les seconds à entrer dans les combinaisons à l'aide desquelles la chaleur est transportée, avec transformation partielle en travail dynamique. La cause en est surtout dans la petitesse relative des variations de volume qui résultent pour les solides et les liquides des changements de température, et aussi, pour les solides en particulier, dans leur rigidité. Ce chapitre n'offrira donc pas, au point de vue pratique, la même utilité que les précédents. Mais le lecteur ne verra pas sans intérêt, dans les applications d'ailleurs peu nombreuses qui y seront présentées, comment les propriétés physiques des corps qui jouent un rôle important dans les machines et les constructions se rattachent à la théorie mécanique de la chaleur, et comment des observations délicates, suggérées par cette théorie, qui en indiquait à l'avance les résultats, sont venues lui prêter une éclatante confirmation.

Reprenons les équations générales établies dans le chapitre I, §§ III, V et X :

$$dt = \left(\frac{dt}{dp}\right) dp + \left(\frac{dt}{dv}\right) dv; \qquad (1)$$

$$dQ = c_1 \left(\frac{dt}{dp}\right) dp + c \left(\frac{dt}{dv}\right) dv; \qquad (2)$$

$$(c - c_1) \left(\frac{dt}{dp}\right) \left(\frac{dt}{dv}\right) = A \varphi (t),$$

qui sont applicables à tous les corps, en remplaçant dans cette dernière la fonction $\varphi (t)$ par sa valeur $a + t = 273° + t$ (§ XVI, chap. II), ce qui donne :

$$(c - c_1) \left(\frac{dt}{dp}\right) \left(\frac{dt}{dv}\right) = A (a + t) = \frac{1}{424} (273 + t). \qquad (3)$$

La dérivée partielle $\left(\frac{dt}{dv}\right)$, qui entre dans ces équations, est le rapport infinitésimal de l'accroissement de la température à l'accroissement de volume de l'unité de poids du corps que l'on considère, quand la pression reste invariable. Sa valeur dépend donc uniquement du coefficient de dilatation sous pression constante, qui peut être et qui a été déterminé expérimentalement pour un certain nombre de corps liquides et solides, comme pour les corps gazeux. Appelant α ce coefficient et v_0 le volume de l'unité de poids du corps à la température de 0° et sous la même pression, on a :

$$v = v_0 (1 + \alpha t). \qquad (a)$$

α varie généralement avec t et peut anssi varier avec la pression constante sous laquelle on a fait l'expérience ; v_0 est aussi variable avec cette pression : l'équation (a) différentiée, en y regardant p comme constant, nous donnera, dans tous les cas, la dérivée partielle $\left(\frac{dt}{dv}\right)$, qui entre dans les équations (1), (2) et (3), et nous avons, en conséquence :

$$\left(\frac{dt}{dv}\right) = \frac{1}{v_0 \left(\alpha + t \, \frac{d\alpha}{dt}\right)}. \qquad (a')$$

Il paraît impossible de déterminer, par des expériences directes, l'autre dérivée partielle $\left(\frac{dt}{dp}\right)$, qui exprime le rapport de l'accroissement de température à l'accroissement de pression, quand le volume reste constant ; mais elle se déduit facilement des expériences sur la compressibilité des corps, c'est-à-dire sur la diminution de volume correspondante à une augmentation de la pression, instituées de manière que la température soit maintenue constante ou ramenée à la fin de l'expérience à son état initial. Des expériences de ce genre ont été faites sur plusieurs liquides, l'eau, l'éther, l'alcool, le mercure et des dissolntions salées par divers physiciens, et en particulier par M. Regnault et par M. Grassi, qui a procédé suivant les méthodes et avec les appareils institués par M. Regnault.

v désignant le volume de l'unité de poids du corps soumis à l'expérience sous une pression quelconque p, celle-ci est augmentée de Δp; la température est entretenue constante et on observe la variation Δv du volume primitif. On appelle coefficient de compressibilité le rapport de la variation proportionnelle $\frac{\Delta v}{v}$ du volume à l'accroissement de pression Δp, pris avec le signe —, si l'on considère Δv comme désignant un accroissement du volume primitif v. On a donc, en désignant par β la valeur de ce coefficient déduite de l'expérience :

$$\frac{\Delta v}{v \times \Delta p} = -\beta.$$

On a tronvé que, pour une température donnée, le rapport $\frac{\Delta v}{\Delta p}$ restait sensiblement constant, pour des valeurs très-différentes de Δp, ce qui autorise à remplacer le rapport des différences finies par celui des différences infiniment petites et à écrire :

$$\frac{dv}{v\,dp} = -\beta;$$

$$\frac{dv}{dp} = -\beta v;$$

et en remplaçant v par sa valeur (a) :

$$\frac{dv}{dp} = -\beta v_o (1 + \alpha t). \qquad (b)$$

Cette valeur du rapport $\frac{dv}{dp}$ convient au cas où la température t demeure invariable. Pour exprimer cette condition, il faut faire, dans l'équation (1), $dt = o$, et celle-ci donne alors :

$$\frac{dv}{dp} = -\frac{\left(\frac{dt}{dp}\right)}{\left(\frac{dt}{dv}\right)}. \qquad (c)$$

Remplaçant dans cette dernière $\frac{dv}{dp}$ par l'expression (b) et $\left(\frac{dt}{dv}\right)$ par sa valeur en fonction de α donnée par l'équation (a'), il vient :

$$-\beta v_o (1 + \alpha t) = -\left(\frac{dt}{dp}\right) v_o \left(\alpha + t\frac{d\alpha}{dt}\right);$$

d'où on tire :

$$\left(\frac{dt}{dp}\right) = \frac{\beta (1 + \alpha t)}{\alpha + t\frac{d\alpha}{dt}}. \qquad (b')$$

La substitution des valeurs (a') et (b') de $\left(\frac{dt}{dv}\right)$ et $\left(\frac{dt}{dp}\right)$ dans les équations (1), (2) et (3), permet :

1° De déterminer la différence $c - c_1$ des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant et, par conséquent, la chaleur spécifique c_1, quand c est connu par l'expérience;

2° De déterminer le rapport de l'accroissement de pression à un accroissement donné de température, lorsque le volume demeure invariable;

3° De calculer les variations de température et de volume correspondantes à un accroissement de pression, dans le cas où il n'y aurait ni addition de chaleur venant de l'extérieur ni déperdition de chaleur.

La différence $c - c_1$ des deux chaleurs spécifiques est donnée directement par la substitution de $\left(\frac{dt}{dv}\right)$ et $\left(\frac{dt}{dp}\right)$ dans l'équation (3); d'où l'on tire :

$$c - c_1 = \frac{(273 + t)\ v_0 \left(\alpha + t\ \frac{d\alpha}{dt}\right)^2}{424\ \beta\ (1 + \alpha t)}; \qquad \text{(A)}$$

dans laquelle il faut remarquer que l'équivalent calorifique du travail mécanique $\frac{1}{424}$ se rapportant au kilogramme et au mètre pris pour unité de poids et de longueur, la valeur numérique de la compressibilité β doit se rapporter à la pression en kilogrammes sur un mètre carré de surface. Si elle se rapportait à la pression exprimée en atmosphères, ainsi que cela a lieu habituellement, le second membre de (A) devrait être multiplié par le nombre 10333 ; car l'équivalent calorifique du travail devrait alors, pour que l'expression restât homogène, se rapporter à l'unité de travail de 10333 kilogrammes élevés à un mètre de hauteur et serait, par conséquent, de $\frac{10333}{424}$ unités de chaleur.

Si, dans l'équation (1), on suppose le volume invariable, elle se réduit à $dt = \left(\frac{dt}{dp}\right) dp$, d'où :

$$\frac{dt}{dp} = \left(\frac{dt}{dp}\right);$$

et en remplaçant ici $\left(\frac{dt}{dp}\right)$ par sa valeur (b'):

$$\frac{dt}{dp} = \frac{\beta\ (1 + \alpha t)}{\alpha + t\ \frac{d\alpha}{dt}};$$

ou, inversement :

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\alpha + t\ \frac{d\alpha}{dt}}{\beta\ (1 + \alpha t)}. \qquad \text{(B)}$$

Le rapport précédent $\frac{dp}{dt}$, se rapportant au cas où le volume

demeure invariable, fera connaître l'accroissement de pression que déterminerait l'accroissement de température du corps dont le volnme serait maintenu invariable pendant l'échauffement. Si la compressibilité β est rapportée à la pression atmosphérique prise pour unité, l'accroissement dp sera anssi exprimé en atmosphères.

Si la pression, le volume et la température d'uu corps changent à la fois, sans addition ni soustraction de chaleur, on aura, dans l'équation (2), $dQ=0$, et on en déduira :

$$\frac{dp}{dv}=-\frac{c}{c_1}\frac{\left(\frac{dt}{dv}\right)}{\left(\frac{dt}{dp}\right)}. \qquad (m)$$

Or de l'équation (1), qui existe dans tous les cas, on tire, en divisant ses deux membres par dv :

$$\frac{dt}{dv} = \left(\frac{dt}{dp}\right)\frac{dp}{dv} + \left(\frac{dt}{dv}\right);$$

et si l'on porte dans cette dernière la valeur (m) du rapport $\frac{dp}{dv}$, particulière au cas où $dQ=0$, il vient pour le rapport existant dans ce même cas, entre la variation de température et la variation de volume correspondantes :

$$\frac{dt}{dv} = \left(1-\frac{c}{c_1}\right)\left(\frac{dt}{dv}\right) = -\frac{c-c_1}{c_1}\left(\frac{dt}{dv}\right); \qquad (n)$$

divisant cette dernière équation, membre à membre, par l'équation (m), il vient :

$$\frac{dt}{dp}=\frac{c-c_1}{c}\left(\frac{dt}{dp}\right). \qquad (p)$$

Les trois équations (m), (n), (p), en y remplaçant les dérivées partielles $\left(\frac{dt}{dp}\right)$ et $\left(\frac{dt}{dv}\right)$ par leurs valeurs (b') et (a'), donnent les rapports entre les variations simultanées de la température, de la pression et du volume d'un corps, dans le cas où le changement

d'état a lieu sans addition ni soustraction de chaleur. La substitution opérée donne les formules suivantes :

$$\left.\begin{aligned}\frac{dp}{dv} &= -\frac{c}{c_1} \times \frac{1}{\beta\, v_0 (1+\alpha t)};\\ \frac{dt}{dv} &= -\frac{c-c_1}{c_1} \times \frac{1}{v_0\left(\alpha + t\,\frac{d\alpha}{dt}\right)};\\ \frac{dt}{dp} &= \frac{c-c_1}{c} \times \frac{\beta\,(1+\alpha t)}{\alpha + t\,\frac{d\alpha}{dt}}.\end{aligned}\right\} \text{(C)}$$

La chaleur spécifique à pression constante c doit être déterminée expérimentalement et la chaleur spécifique c_1 à volume constant est ensuite calculée au moyen de la formule (A).

En combinant la troisième équation (C) avec l'équation (A), on obtient :

$$\frac{dt}{dp} = \frac{(273+t)\left(\alpha + t\,\frac{d\alpha}{dt}\right) v_0}{424\; c}. \qquad \text{(D)}$$

Cette dernière formule donne le rapport de l'élévation de température due à un accroissement de pression correspondant au cas où il n'y a ni addition ni soustraction de chaleur ($dQ = 0$), sans qu'on soit obligé de passer par le calcul de la chaleur spécifique à volume constant c_1. Lorsqu'on suppose le coefficient α indépendant de la température, ainsi que cela a lieu sensiblement pour les corps solides, la formule (D) se réduit à :

$$\frac{dt}{dp} = \frac{(273+t)\,\alpha\, v_0}{424\; c}. \qquad \text{(D')}$$

Il est essentiel de faire attention que, dans les équations (D) et (D') d'où β est éliminé et où entre seul l'équivalent calorifique du travail $\frac{1}{424}$, la pression p est exprimée en kilogrammes sur le mètre carré superficiel, tandis que dans la première et la troisième des équations (C) elle est exprimée en atmosphères, si le

coefficient β se rapporte lui-même à l'atmosphère prise pour unité de pression.

XLIX. Appliquons ces diverses formules à quelques-uns des corps pour lesquels les expériences des physiciens nous fournissent les données nécessaires.

Mercure. — Pour le mercure entre 0° et 350°, sous la pression atmosphérique, le coefficient de dilatation α croît légèrement avec la température, d'après les expériences de M. Regnault, et peut être exprimé par la formule à deux termes :

$$\alpha = 0,00017901 + 0,00000005044\, t,$$

t désignant la température en degrés centigrades du thermomètre à air.

Le coefficient de compressibilité β est, d'après les expériences de M. Regnault calculées par M. Grassi, égal à 0,00000295, la pression étant exprimée en atmosphères.

La chaleur spécifique à pression constante $c = 0,03332$.

Enfin la densité du mercure comparée à celle de l'eau est, d'après M. Regnault, 13,59599. On a donc pour le volume du kilogramme de mercure exprimé en mètres cubes :

$$v_0 = \frac{1}{13595,99} = 0^{m3},000073551.$$

Ces données introduites dans l'équation (A) nous donnent pour la différence des deux chaleurs spécifiques du mercure $c - c_1$, à la température de 0° :

$$c - c_1 = 0,005303 \ (*);$$

d'où,

$$c_1 = 0,03332 - 0,005303 = 0,02802$$

La formule (B) donne pour le rapport $\frac{dp}{dt}$ de l'accroissement de

(*) On a introduit le facteur 10333 au numérateur du second membre de la formule (A), conformément à l'observation faite dans le § précédent.

pression correspondant à une élévation de température infiniment petite, dans le cas où le mercure serait renfermé dans une enveloppe inextensible et maintenu ainsi sous un volume constant :

$$\frac{dp}{dt} = \frac{0{,}00017901 + 2 \times 0{,}00000005044\, t}{0{,}00000295\ (1 + 0{,}00017901\, t + 0{,}00000005044\, t^2)},$$

où la pression dp est exprimée en atmosphères.

En supposant la compressibilité $\beta = 0{,}00000295$ indépendante de la température et de la pression, on peut intégrer cette équation entre les limites 0° et 1° de température et obtenir ainsi l'accroissement fini de pression que cette élévation de température produirait dans l'hypothèse précisée plus haut de l'invariabilité du volume. Au lieu d'exécuter l'intégration, on peut prendre, pour la valeur du second membre de l'équation, la valeur moyenne entre celles qui correspondent aux limites $t = 0°$ et $t = 1$. Ces valeurs sont respectivement : 60,6868 et 60,7046, dont la moyenne est 60,6957.

Ainsi à la valeur $dt = 1$, ou plus exactement à un échauffement de 0° à 1° du mercure, si le volume de celui-ci était maintenu invariable pendant l'échauffement, correspondrait un accroissement de pression de 60$^{at.}$,70 environ sur les parois de l'enveloppe inextensible qui contiendrait le métal liquide.

Si le mercure à 0° est comprimé, sans addition ni soustraction de chaleur, le rapport de l'élévation de température à l'accroissement de pression exprimé en atmosphères nous est fourni par la troisième des équations C qui, moyennant les substitutions numériques, devient :

$$\frac{dt}{dp} = \frac{0{,}005303}{0{,}03332} \times \frac{0{,}00000295\ (1 + 0{,}00017901\, t + 0{,}00000005044\, t^2)}{0{,}00017901 + 2 \times 0{,}00000005044\, t}.$$

Au lieu d'effectuer l'intégration, il est permis de considérer le second membre de l'équation précédente comme constant et égal à la moyenne arithmétique des valeurs correspondantes à la température de départ 0° et à la température supérieure 1°, par exemple, qu'on suppose déterminée par la compression.

En adoptant cette valeur moyenne, et remplaçant dt par $1°$, l'équation nous donne :

$$\frac{1}{dp} = \frac{0,005303}{0,03332 \times 60,6957} = \frac{1}{381,37};$$

à $dt = 1°$ correspond, en conséquence, la valeur $dp = 381,37$, c'est-à-dire que pour élever d'un degré la température d'une masse de mercure à 0°, cette masse ne recevant ni ne perdant aucune chaleur, il faudrait augmenter la pression de 381 atmosphères.

La formule D′, en y remplaçant dans le second membre t par 0, α par 0,00017901, v_0 et c par leurs valeurs respectives 0,000073751 et 0,03332, et introduisant dans le dénominateur du second membre le facteur 10333, pour que la pression soit exprimée en atmosphères, conformément à l'observation qui termine le § XLVIII, donne, pour $dt = 1$, $dp = 379$ atmosphères; l'hypothèse de l'invariabilité du coefficient de dilatation α altère très-peu le résultat.

La première et la seconde des formules (C) donnent pour le mercure à 0°, en substituant les valeurs dont nous avons déjà fait usage :

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{1}{0,00000248\, v_0} \text{ : pour } dp = 1,\ dv = -\ 0,00000248\ v_0;$$

$$\frac{dt}{dv} = -\frac{1}{0,000946\, v_0} \text{ : pour } dt = 1,\ dv = -\ 0,000946\ v_0,$$

dont la première signifie que le mercure à 0° diminue de la fraction 0,00000248 de son volume par un accroissement de pression d'une atmosphère, quand cet accroissement a lieu sans addition ni soustraction de chaleur; et la seconde que le mercure échauffé de 0° à 1° par la compression seule, sans addition ni déperdition de chaleur, diminue de la fraction 0,000946 de son volume. Nous savons, d'ailleurs, que l'accroissement de pression nécessaire pour produire à la fois l'échauffement et la diminution de volume précédents est de 381 atmosphères.

Je ferai remarquer, avant d'aller plus loin, que lorsqu'un kilogramme de mercure est échauffé de 0° à 1°, en se dilatant librement sous la pression d'une atmosphère (10333^k par mètre carré),

le travail extérieur dû à cette dilatation est tout à fait insignifiant. Il est, en effet, exprimé par $10333\ \alpha\ v_0$, où il faut faire $\alpha =$ $0{,}00017901$ et $v_0 = 0{,}000073551$. Moyennant ces substitutions, on trouve pour le travail dû à la dilatation du mercure de 0° à 1° : $10333\ \alpha\ v_0 = 0{,}000136$ kilog. $\times$ m, dont l'équivalent calorifique est seulement $\frac{0{,}000136}{424} = 0^{\text{cal.}},0000003209$, moins de $\frac{1}{100000}$ de la chaleur spécifique du mercure à pression constante. L'excès de la chaleur spécifique du mercure à pression constante sur la chaleur spécifique à volume constant est donc à peu près entièrement converti en un travail moléculaire intérieur qui consiste à écarter les molécules du métal liquide les unes des autres, en surmontant leur attraction mutuelle. Ce travail équivalent à $0^{\text{cal.}},0033$ est de $424 \times 0{,}0033 = 2^{k\times m},23$.

Nous ne savons pas, d'ailleurs, si, lorsque le mercure ou tout autre corps est chauffé, à volume constant, la chaleur qu'il reçoit est employée tout entière à élever sa température et nous donne ainsi la mesure de ce que M. Rankine et autres auteurs qui se sont occupés, après lui, de la théorie mécanique de la chaleur appellent la *chaleur spécifique vraie*. Il se peut, en effet, qu'une partie de la chaleur communiquée soit convertie en travail moléculaire, même lorsque le volume du corps chauffé demeure invariable. Les molécules peuvent changer de position les unes par rapport aux autres, sans que leur distance augmente, en tournant, par exemple, autour de leur centre, glissant les unes sur les autres, d'où résulte un travail mécanique qu'on peut comparer à celui de deux aimants qui glisseraient l'un sur l'autre, sans s'écarter l'un de l'autre. La différence $c - c_1$ des deux chaleurs spécifiques ne mesure donc, même lorsque le travail externe dû à la dilatation est assez petit pour être négligé, que l'excès de travail moléculaire correspondant au cas où le corps est libre de se dilater à mesure que sa température augmente, sur celui qui correspond au cas où le volume du corps est maintenu invariable, pendant l'échauffement, par un accroissement convenable de la pression qui s'exerce sur la surface du corps.

L. L'eau pure et privée d'air se dilate très-inégalement avec

la température sous pression constante et présente cette anomalie que son volume diminue, au lieu d'augmenter, de 0° à 4° où sa densité est un maximum. Son coefficient de dilatation α varie donc avec la température et prend une valeur négative pour les valeurs de t inférieures à 4°. D'après les expériences de M. Kopp, les physiciens admettent que ce coefficient est exprimé avec une grande exactitude par la formule à trois termes :

$$\alpha = a + bt + ct^2;$$

dans laquelle les coefficients a, b, c reçoivent des valeurs un peu différentes, suivant que la température est comprise entre 0° et 25° ou entre 25° et 50°.

Entre 0° et 25° on a :

$$a = -0{,}000061045;\ b = +0{,}0000077183;\ c = -0{,}00000003734;$$

Entre 25° et 50 :

$$a = -0{,}000065415;\ b = +0{,}0000077857;\ c = -0{,}00000003541.$$

La même formule à trois termes exprime aussi correctement le coefficient de dilatation de l'éther et de l'alcool, en y faisant :

Pour l'éther,

$$a = +0{,}00148026;\ b = +0{,}00000350316;\ c = +0{,}000000027007;$$

Pour l'alcool,

$$a = +0{,}00104139;\ b = +0{,}0000007836;\ c = +0{,}000000017618.$$

Les chaleurs spécifiques de l'eau, de l'éther et de l'alcool à pression constante se déduisent des expériences de M. Regnault, dont les résultats ont été exposés dans le § XXIV, chap. III. On a pour l'eau :

$$c = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2;$$

Pour l'éther,

$$c = 0{,}52900 + 0{,}00059174\,t;$$

Pour l'alcool,

$$c = 0,54754 + 0,0022436\,t + 0,000006618\,t^2.$$

Les densités de l'eau, de l'éther et de l'alcool à 0° sont respectivement 0,99988, 0,7377 et 0,810 (*); d'où l'on conclut les valeurs suivantes de v_0 en mètres cubes :

Pour l'eau, $$v_0 = \frac{0^m,001}{0,99988} = 0^{m^3},00100012;$$

Pour l'éther, $$v_0 = \frac{0,001}{0,7377} = 0,0013556;$$

Pour l'alcool, $$v_0 = \frac{0,001}{0,810} = 0,0012346.$$

La compressibilité de ces trois liquides a été déterminée à des températures et sous des pressions diverses par M. Grassi, suivant la méthode et avec les appareils de M. Regnault, au moyen desquels l'expérience donne à la fois la compressibilité du liquide et celle de l'enveloppe qui le contient. J'extrais des mémoires de M. Grassi (*Annales de physique et de chimie*, t. XXXI, p. 477) le tableau suivant des résultats qu'il a obtenus :

(*) Je prends les densités de l'éther et de l'alcool déterminées par M. Grassi.

DÉSIGNATION des LIQUIDES.	TEMPÉRATURES.	COEFFICIENT de compressibilité β rapportée à l'atmosphère prise pour unité de pression.	PRESSION extrême dans l'expérience en atmosphères.
Eau	0°	0,0000503	»
Id	1,5	0,0000515	»
Id	4,1	0,0000499	»
Id	10,8	0,0000480	»
Id	13,4	0,0000477	»
Id	18	0,0000463	»
Id	25	0,0000456	»
Id	34,5	0,0000453	»
Id	43,1	0,0000442	»
Id	53	0,0000441	»
Éther	0	0,000111	3,408
Id	0	0,000131	7,820
Id	14	0,000140	1,58
Id	13,8	0,000153	8,362
Alcool	7,3	0,0000828	9,302
Id	7,3	0,0000853	9,45
Id	13,1	0,0000904	1,57
Id	13,1	0,0000991	8,97

D'après ce tableau, la compressibilité de l'eau diminue à mesure que la température augmente, à partir de 1 ou 2 degrés au-dessus de 0, et paraît présenter un maximum marqué à une température intermédiaire entre 0 et celle du maximum de densité.

M. Grassi a, d'ailleurs, trouvé que la compressibilité de l'eau entre 0° et 53° était indépendante des écarts entre les pressions d'où elle était déduite.

La compressibilité de l'éther et de l'alcool varie aussi avec la température; mais, à l'inverse de ce qui a lieu pour l'eau, elle va en croissant avec la température.

Elle paraît aussi, pour ces deux derniers liquides, augmenter notablement avec la pression.

Je réunis dans le tableau suivant les valeurs $c - c_1$, de c et de c_1 pour l'eau, l'éther et l'alcool à diverses températures. $c - c_1$ est calculé au moyen de la formule (A) du § XLVIII, dans laquelle on a introduit les valeurs fournies par les expériences de MM. Kopp et Grassi. c est calculé par les formules de M. Regnault :

DÉSIGNATION des liquides.	Températures.	VALEURS de $c - c_1$.	VALEURS de c.	VALEURS de c_1.	OBSERVATIONS.
Eau.........	0°	0,0004928	1,00000	0,9995	Les nombres relatifs à l'éther et l'alcool sont empruntés à l'ouvrage du professeur Zeuner (Grundzüge, etc.), 2ᵉ édition. Je n'ai pas refait les calculs numériques. J'ai mis à la fin du tableau les résultats concernant le mercure à 0°, dont j'ai exposé les calculs avec détail dans le § précédent. Pour l'eau, à son maximum de densité, on trouve la différence $c - c_1 = 0$, comme cela devait être.
Id.........	1,5	0,000189	1,000062	0,999873	
Id.........	4	0	1,000174	1,000174	
Id.........	10	0,0009688	1,00049	0,99952	
Id.........	25	0,010315	1,0015625	0,99125	
Id.........	50	0,03492	1,00425	0,96933	
Éther.......	0	»	0,529	0,3583	
Id.........	14	»	0,5373	0,3722	
Alcool.......	7,3	»	0,5643	0,4456	
Id.........	13,1	»	0,5781	0,4646	
Mercure.....	0	0,005303	0,03332	0,2802	

La formule (B) du § XLVIII nous donne, pour le rapport $\frac{dp}{d}$ de l'accroissement de pression exprimé en atmosphères à l'accroissement de température de l'eau, dans le cas où elle est maintenue sous un volume constant, les résultats suivants :

Eau à 0°.	$\frac{dp}{dt} =$	$-$ 1,2136
Id. à 1°,5.		$-$ 0,7407
Id. à 4°.		0
Id. à 10°.		+ 1,7106
Id. à 25°.		+ 5,574
Id. à 50°.		+ 9,9715

Pour des températures inférieures à celle du maximum de densité, les valeurs du rapport $\frac{dp}{dt}$ sont négatives, comme cela doit être. Le volume ne peut, en effet, demeurer alors invariable pour un petit changement de température qu'autant qu'une diminution de la pression annule la contraction que tend à produire l'élévation de la température ou inversement, et si la pression diminue, sans que le volume de l'eau puisse augmenter, la température recevra un accroissement. La valeur moyenne de $\frac{dp}{dt}$ entre 0° et 1°,5 étant de $-0,9771$, qui est assez rapproché de -1,

l'élévation de température de l'eau, maintenue sous un volume invariable dans cet intervalle de température, serait à peu près d'un degré pour une diminution de pression d'une atmosphère, ou, ce qui est la même chose en d'autres termes, si l'eau était échauffée d'un degré, il faudrait, pour que son volume demeurât invariable, que la pression diminuât d'environ une atmosphère. Inversement un refroidissement de l'eau d'un degré exigerait un accroissement de pression d'une atmosphère environ pour maintenir le volume invariable.

Le calcul donne pour la valeur de $\frac{dp}{dt}$ applicable à l'eau à 26° le nombre 5,796. En admettant, pour éviter le calcul de l'intégration, pour la valeur moyenne applicable entre 25° et 26°, la moyenne arithmétique des valeurs extrêmes 5,574 et 5,796, on a, pour l'eau de 25° à 26°, $\frac{dp}{dt} = 5{,}685$, c'est-à-dire que, pour annuler la dilatation de l'eau produite par l'échauffement de 25° à 26°, la pression doit être augmentée d'environ 5$^{at.}$,685.

L'application des formules (C) du § XLVIII nous donne les valeurs suivantes, pour les rapports $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dv}{dt}$ et $\frac{dv}{dp}$, dans le cas où la pression, la température et le volume de l'eau varient simultanément, sans addition ni déperdition de chaleur.

EAU à la température de	$\frac{dp}{dt}$.	$\frac{dv}{dt}$.	$\frac{dv}{dp}$.	OBSERVATIONS.
0°	−2463,3	+0,1238 v_0	−0,00005026 v_0	Les valeurs consignées dans le tableau conviennent au cas où il n'y a ni addition ni déperdition de chaleur ($dQ = 0$). Dans les rapports $\frac{dp}{dt}$ et $\frac{dv}{dp}$, l'unité de pression est une atmosphère.
1,5	−3919,3	+0,2018 v_0	−0,00005149 v_0	
4	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	−0,000049894 v_0	
10	+1766,4	−0,08472 v_0	−0,00004796 v_0	
25	+ 541,23	−0,02449 v_0	−0,0000452 v_0	
50	+ 286,77	−0,01235 v_0	−0,0000431 v_0	

On voit que, à la température du maximum de densité de l'eau et à des températures inférieures, un accroissement de pression, sans addition ni soustraction de chaleur, détermine un abaissement de température en même temps qu'une diminution de volume de l'eau. Cette conclusion est confirmée par des expériences directes de M. Joule (*Phil. Magazine*, t. XVII, mai 1859), qui lui ont donné, pour un accroissement de pression de 24^{at.},34, un abaissement de température de 0,0085, la température initiale de l'eau étant 1°,2 au-dessus de 0.

M. Joule a trouvé que, l'eau étant à 5°, le même accroissement de pression donnait lieu à une élévation de température de 0°,0044.

En partant de 11°,69, il a obtenu, pour le même accroissement de pression, une élévation de température de 0°,0205, et, en partant de 30°, une élévation de température de 0°,0544.

Les résultats des expériences de M. Joule suivent la marche indiquée par les nombres calculés d'après les formules, en partant des coefficients mesurés de dilatation et de compressibilité de l'eau. Quelques-uns des résultats de l'expérience s'écartent même assez peu des données du calcul.

Ainsi le calcul donne, pour un accroissement de pression de 24,34 atmosphères, l'eau étant prise à 0°, un refroidissement de $\frac{24,34}{2463,3}$, soit 0°,01, et, l'eau étant prise à 1°,5, un refroidissement de $\frac{24,34}{3919,3}$, soit 0°,006.

M. Joule, l'eau étant prise à 1°,2, a trouvé un refroidissement de 0°,0085, nombre compris entre les deux précédents.

Pour l'eau à 10°, la valeur calculée de $\frac{dp}{dt}$ étant de 1766,4, un accroissement de pression de 24,34 atmosphères doit produire une élévation de température de $\frac{24,34}{1766,4}$, soit 0°,014; M. Joule a trouvé, pour 11°,69, un échauffement de 0°,02.

Pour l'eau à 25°, l'échauffement correspondant à une pression de 24$^{at.}$,34 est, d'après la formule, de $\frac{24,34}{541,23}$, soit 0°,045. M. Joule

a trouvé, en partant de 18°,38, un échauffement de 0°,0514, et, en partant de 30°, un échauffement de 0°,0544, entre lesquels se trouve compris le résultat calculé pour 25°.

LI. La compressibilité cubique des corps solides n'a point été déterminée, que je sache, par des expériences directes. Nous possédons seulement de nombreuses expériences sur l'allongement de tiges prismatiques tirées dans le sens de leur longueur. Nous savons que, pour des charges assez faibles pour ne pas altérer l'élasticité de la tige, qui reprend, après la suppression de ces charges, sa longueur primitive, l'allongement par unité de longueur varie proportionnellement à la charge, et que l'on a, en désignant par l la longueur sous une charge p, et par δl l'allongement produit par un accroissement δp de la charge :

$\frac{\delta l}{\delta p} = \frac{l}{E}$, E étant une constante qui est appelée coefficient d'élasticité, et dont l'inverse $\frac{1}{E}$ est le coefficient de compressibilité ou de dilatabilité, c'est-à-dire l'allongement ou le raccourcissement de la tige par unité de longueur, correspondant à chaque kilogramme d'accroissement de charge par unité superficielle de la base.

Poisson, établissant sur certaines hypothèses une théorie de l'équilibre intérieur des corps solides, est arrivé, entre autres conséquences, à une loi qu'il énonce ainsi :

Lorsqu'une tige prismatique subit, sous l'action d'une charge δp, un allongement ou raccourcissement proportionnel $\frac{\delta l}{l}$, le volume de la tige augmente ou diminue d'une quantité proportionnelle $\frac{\delta v}{v}$, égale à la moitié de l'allongement ou raccourcissement proportionnel linéaire. Pour qu'il en fût ainsi, il faudrait que les dimensions de la section transversale de la tige subissent une réduction proportionnelle égale au quart de l'allongement proportionnel dans le sens de l'axe.

Wertheim a montré, par des expériences précises, que cette loi ne se vérifiait pas ; ce physicien a trouvé que, pour de petits allongements qui n'altèrent pas l'élasticité de la tige prismatique, les

dimensions de la section transversale subissent un raccourcissement proportionnel égal au tiers seulement de l'allongement de la dimension longitudinale. La section transversale éprouve ainsi une diminution proportionnelle égale aux deux tiers de l'allongement, en négligeant le carré du raccourcissement par unité do longueur. Désignant par L la longueur primitive de la tige, par L′ la longueur augmentée par une traction δp, on aura :

$$L' = L\,(1 + \delta),$$

δ étant l'allongement proportionnel. On aura, en même temps, suivant les expériences de Wertheim, en appelant S la section transversale primitive du prisme, et S′ la section réduite :

$$S' = S\,(1 - \frac{2}{3}\,\delta);$$

d'où l'on tire :

$$L'\,S' = L\,S\,(1 + \delta)\,(1 - \frac{2}{3}\,\delta) = L\,S\,(1 + \frac{1}{3}\,\delta),$$

en négligeant le carré de δ^2, ou encore :

$$\frac{L'S' - LS}{LS} = \frac{1}{3}\,\delta,$$

c'est-à-dire que le volume du prisme, allongé par une traction exercée sur ses deux bases, prend un accroissement de volume par unité de volume égal au tiers de l'allongement de la tige par unité linéaire, tandis que, d'après la théorie de Poisson, on devrait avoir :

$$\frac{L'S' - LS}{LS} = \frac{1}{2}\,\delta.$$

En introduisant ce résultat de l'expérience dans les équations générales de l'équilibre intérieur des corps solides établies par Cauchy, Wertheim démontre que, si l'on désigne par P′ la force par unité de surface, qui, agissant sur les deux bases d'une tige prismatique de matière homogène, libre de se dilater latéralement, produit un raccourcissement proportionnel δ, en sorte que $\frac{P'}{\delta}$ soit

le coefficient d'élasticité ; par P″ la force par unité de surface, qui, agissant sur les deux bases de la même tige prismatique supposée contenue dans un fourreau inextensible qui rendrait impossible toute dilatation de ses sections transversales, produirait le même raccourcissement δ; et enfin par P‴ la force par unité de surface, qui, agissant à la fois sur toute la surface extérieure de la même tige, produirait la même contraction proportionnelle δ dans sa longueur et toutes ses dimensions linéaires, les trois forces P′, P″, P‴ sont entre elles respectivement comme les nombres 1, $\frac{3}{2}$ et 3.

Or δ étant, dans le cas de la force P‴ appliquée sur toute la surface extérieure de la tige, la contraction proportionnelle linéaire, 3δ sera, en négligeant les puissances supérieures de δ qui est très-petit, la contraction cubique proportionnelle, c'est-à-dire le rapport de la diminution du volume total au volume primitif par l'action de la force P‴. $\frac{P'''}{3\delta}$ exprimera donc l'inverse du coefficient de compressibilité ou de dilatabilité cubique, comme $\frac{P'}{\delta}$ exprime l'inverse du coefficient de compressibilité ou de dilatabilité linéaire, quand la force P′ agit seulement sur les deux bases de la tige et que rien ne s'oppose à l'accroissement ou à la diminution des dimensions de la section transversale. Or P‴ étant à P′ dans le rapport de 3 à 1, on a : $\frac{P'''}{3\delta} = \frac{P'}{\delta}$, c'est-à-dire que le coefficient de compressibilité ou de dilatabilité cubique est égal au coefficient de compressibilité ou de dilatabilité linéaire.

Telle est la conclusion de Wertheim.

Si les dimensions de la section transversale d'un prisme tiré ou comprimé dans le sens de sa longueur et entièrement libre latéralement subissaient un raccourcissement ou un allongement proportionnel égal au quart de l'allongement ou du raccourcissement longitudinal, conformément à la loi de Poisson, les trois forces par unité de surface P′, P″ et P‴ seraient pour une même valeur de δ dans le rapport des nombres 5, 6 et 10; P‴ serait égal à 2 P′, $\frac{P'''}{3}$ à $\frac{2}{3}$ P′, et, par conséquent, le coefficient de

compressibilité ou de dilatabilité cubique serait égal au coefficient de compressibilité ou de dilatabilité linéaire multiplié par $\frac{3}{2}$. C'était la conclusion de Poisson.

En admettant celle de Wertheim, nous aurions pour un corps solide homogène $\beta = \frac{1}{E}$, E désignant le coefficient d'élasticité qu'on détermine en observant l'allongement ou le raccourcissement d'une tige prismatique tirée ou comprimée dans le sens de sa longueur. D'un autre côté le coefficient de dilatation cubique par la chaleur peut être considéré comme égal au triple du coefficient de dilatation linéaire, qui a été déterminé pour un grand nombre de corps solides et qui se montre, pour la plupart d'entre eux, constant et indépendant de la température. On a ainsi tous les éléments nécessaires pour l'application des formules A, B et C du § XLVIII; l'on peut donc déterminer, connaissant la capacité spécifique pour la chaleur sous pression constante, la capacité à volume constant, et résoudre les diverses questions dont les deux paragraphes précédents renferment la solution pour quelques liquides. Toutefois le point de départ de ces calculs est trop peu sûr pour que les résultats obtenus, qui n'ont conduit jusqu'ici à aucune conséquence pratiquement utile, doivent être acceptés avec une grande confiance.

LII. Lorsqu'une tige prismatique s'allonge sous l'action de forces appliquées à ses deux bases qui la tirent dans le sens de sa longueur, le travail moléculaire intérieur dû au changement de situation, à l'écartement des particules qui s'attirent mutuellement, fait disparaître une partie équivalente de la chaleur existante dans la tige, et détermine, par conséquent, un abaissement de sa température; si les forces qui ont déterminé l'allongement diminuent ensuite progressivement jusqu'à devenir nulles et si l'élasticité n'a point été altérée, les molécules du corps reviennent à leur situation primitive sous l'action des forces attractives mutuelles; de là un travail moléculaire interne égal et de signe contraire à celui qui s'est produit pendant l'allongement, et qui donne lieu au développement d'une quantité de chaleur égale à celle qui avait primitivement disparu et, par conséquent, à une élévation de

température de la tige égale à l'abaissement qui avait eu lieu. Enfin, si, au lieu de diminuer progressivement, les forces qui ont déterminé l'allongement sont supprimées instantanément, les molécules de la tige, lorsqu'elles atteignent leur situation primitive, sont animées d'une force vive en vertu de laquelle elles dépassent cette position ; la tige continue donc à se raccourcir jusqu'à ce que cette force vive soit éteinte.

M. Edlund, physicien suédois, a mesuré, au moyen d'une pile thermo-électrique, les légères variations de température que subissent, par les effets d'allongement et de contraction que nous venons d'indiquer, des fils de divers métaux. Le fil, qui était fixé par une de ses extrémités, était attaché par l'autre à un point d'un levier équilibré autour de son point d'appui et sur lequel glissait un poids, de telle sorte que le fil n'éprouvait aucune tension quand le poids curseur correspondait au point d'appui, était chargé progressivement à mesure que le poids se rapprochait et déchargé aussi progressivement à mesure qu'il s'en écartait. Enfin on pouvait le décharger brusquement, après l'avoir tendu, en le détachant de façon qu'il se raccourcît, en restant soustrait à l'action du poids et du levier.

M. Edlund a trouvé que le fil chargé rapidement, mais progressivement, par la méthode décrite éprouvait un abaissement de température proportionnel à la charge finale déterminée par l'action du poids et, par conséquent, à son allongement final ; qu'en le déchargeant progressivement il revenait à sa longueur primitive en éprouvant une élévation de température égale à l'abaissement trouvé dans la première partie de l'expérience ; que, dans le cas où le fil était détaché du levier et ainsi déchargé brusquement, l'élévation de température était plus grande que lorsqu'il était déchargé progressivement, et que l'excès de la première température sur la seconde était proportionnel au carré de la charge finale qui avait produit l'allongement, ou, ce qui revient au même, au travail mécanique extérieur que le fil aurait développé, en vertu de son élasticité, si le raccourcissement avait eu lieu sous l'action de la charge progressivement diminuée. M. Edlund montre que ces résultats sont d'accord avec la théorie mécanique de la chaleur, et représentés par la formule D du § XLVIII, dans laquelle il

remplace α par le coefficient de dilatation linéaire et v_0 par $\frac{1}{W}$, W désignant le poids de l'unité de longueur du fil, affectée toutefois d'un coefficient constant. Il en tire d'autres conséquences, dont la discussion nous mènerait trop loin, et pour lesquelles nous renverrons aux deux mémoires de l'auteur insérés dans les *Annales de Poggendorff*, vol. CXIV, p. 1, et vol. CXXVI, p. 539.

LIII. Les phénomènes observés, lors du passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide présentent les mêmes caractères généraux que ceux qui accompagnent la transformation d'un liquide en vapeur.

La glace étant prise à une température inférieure au 0 de notre thermomètre centigrade et chauffée graduellement par un foyer ou de toute autre façon, sa température croît graduellement jusqu'à ce qu'elle commence à se liquéfier. Dès ce moment, sa température cesse d'augmenter et demeure fixe. Toute la chaleur affluente est convertie soit en travail mécanique intra-moléculaire, qui a pour résultat la désagrégation et la liquéfaction de la glace, soit en travail externe dû à la pression extérieure et au changement de volume qu'elle éprouve en se liquéfiant. Or nous savons par l'expérience que le volume de l'eau liquide, sous une pression constante, diminue, au lieu d'augmenter, à mesure que sa température s'élève de 0° à 4° et que la glace à 0° flotte sur l'eau à la même température. Elle est donc moins dense que l'eau, et éprouve, par la liquéfaction, une diminution de volume. Le travail mécanique externe qui accompagne la fusion, de la glace, sous la pression de l'atmosphère ou toute autre pression constante, est donc en sens inverse, de signe contraire à celui qui accompagne la vaporisation de l'eau. Au lieu de consommer, de faire disparaître une partie de la chaleur qui est communiquée d'ailleurs à la glace et détermine sa liquéfaction, il engendre, au contraire, de la chaleur qui est aussitôt consommée, rendue latente, suivant l'expression usitée en physique, par le travail intra-moléculaire, et vient, par conséquent, en déduction de la chaleur qui doit venir d'ailleurs pour déterminer la liquéfaction. Ainsi le travail mécanique dû à la pression extérieure, qui est un obstacle à la vaporisation de l'eau et

élève la température du point d'ébullition, favorise, au contraire, la fusion de la glace et abaisse la température fixe à laquelle elle se produit. Cette conclusion remarquable de la théorie mécanique de la chaleur a été énoncée d'abord par M. James Thomson, et postérieurement confirmée par les expériences de M. W. Thomson.

Comme la température fixe de la fusion de la glace est précisément le 0 de notre thermomètre, il est commode, afin d'éviter les nombres négatifs dans les questions qui s'y rapportent, d'abaisser le point de départ de l'échelle et il est naturel de le reporter au 0 absolu, c'est-à-dire à 273° au-dessous du 0 du thermomètre centigrade (§ XIV, chap. II). Nous aurons alors à remplacer dans les équations générales $a + t$ par T, T désignant la température comptée depuis le 0 absolu et qui ne peut jamais être négative.

Considérons un kilogramme d'eau solide, sous une pression donnée p, à une température T_0 où elle n'éprouve pas de commencement de fusion.

Soit T, plus grand que T_0, la température fixe à laquelle la liquéfaction commence et se continue sous cette pression p. La chaleur totale qu'il aura fallu communiquer à la glace pour la liquéfier complétement se composera de deux parties employées, la première à élever sa température de T_0 à T, la seconde à transformer la glace en eau liquide à cette dernière température et que nous appellerons chaleur de fusion. Désignant la chaleur totale par λ et la chaleur de fusion par r, nous aurons l'équation :

$$\lambda = \int_{T_0}^{T} c dt + r, \qquad (a)$$

où c désigne la chaleur spécifique de l'eau à l'état solide qui peut varier avec la température, et r la chaleur de fusion sous la pression constante p et à la température T, qui est une fonction de la pression p. La chaleur de fusion r se divise elle-même, comme pour la vaporisation de l'eau, en deux parts, dont la première est l'équivalent du travail intra-moléculaire par suite duquel la désagrégation ou liquéfaction a lieu, et la seconde l'équivalent du travail extérieur dû au changement de volume que l'eau solide éprouve en passant à l'état liquide à la même température et à la pression

p. V_0 désignant le volume du kilogramme de glace et V le volume du kilogramme d'eau liquide à T_0 et sous la pression p, cette seconde partie a pour expression $Ap\,(V - V_0)$. Elle est négative, puisque nous savons que V_0 est plus grand que V. Malgré cette différence, nous pouvons appliquer ici la suite des raisonnements du § XXV, chap. III, où a été traitée la question de la vaporisation de l'eau, et les formules du même paragraphe, en y remplaçant seulement, d'après la nouvelle notation convenue, $a + t$ par T et dt par dT. L'équation (I) du § XXV se présente alors sous la forme :

$$Q = AT\,\frac{dp}{dT}\,(V - V_0), \qquad (b)$$

où Q est précisément la chaleur de fusion représentée par la lettre r dans l'équation précédente (a). L'équation (b) doit donner pour cette chaleur de fusion une valeur positive. Or, dans le second membre $A = \frac{1}{424}$, T est positif. Nous savons que $V - V_0$ est négatif; il faut donc que le rapport infinitésimal $\frac{dp}{dT}$ soit également négatif, ce qui montre que la pression p et la température T de fusion de la glace qui lui correspond sont de signes contraires, c'est-à-dire que cette dernière température s'abaisse quand la pression augmente et inversement s'élève quand la pression diminue, ainsi que l'a énoncé le premier M. James Thomson.

Nous ne possédons point, comme pour la vaporisation de l'eau, un tableau des valeurs correspondantes de p et de T pour la fusion de la glace, d'où nous pourrions déduire, par un procédé graphique ou par un calcul d'interpolation, les valeurs du quotient différentiel $\frac{dp}{dt}$. Mais la chaleur de fusion de la glace à la température absolue $T = 273$ (0 de notre thermomètre centigrade) ayant été déterminée avec une grande précision par M. Regnault d'une part, et M. de la Provostaye de l'autre, connaissant aussi les valeurs des volumes spécifiques V_0 et V de la glace et de l'eau à la même température, nous tirerons de l'équation (b) la valeur de

$\frac{dp}{dT}$ correspondante à cette température et à la pression atmosphérique.

La chaleur de fusion de la glace à 0° et sous la pression atmosphérique est, en prenant la moyenne des nombres trouvés par MM. Regnault et de la Provostaye, de 79^{cal},035.

Le volume du kilogramme d'eau à 0° est $0^{m3},001$; celui du kilogramme de glace à la même température, $0^{m3},001087$. On a donc :

$$V - V_o = - 0,000087.$$

Moyennant la substitution de ces valeurs numériques à Q et à $V - V_o$, et en y faisant, d'ailleurs, $A = \frac{1}{424}$ et $T = 273$, l'équation (b) nous donne :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{79,035 \times 424}{273 \times - 0,000087} = - 1.410.923.$$

Les unités de comparaison, dans la valeur précédente, sont pour les températures le degré du thermomètre centigrade à air et pour les pressions le kilogramme sur un mètre carré superficiel. Si l'on veut mesurer la pression en atmosphères (10333 kilogr. sur un mètre carré), les valeurs numériques de p seront diminuées dans le rapport de 1 à 10333 et la valeur de $\frac{dp}{dT}$, les températures étant toujours évaluées en degrés du thermomètre centigrade, sera diminuée dans le même rapport. On aura donc, la pression p étant mesurée en atmosphères :

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{1.410.923}{10.333} = - 136,5.$$

En admettant que le rapport $\frac{dp}{dT}$ soit sensiblement constant dans l'intervalle de $\frac{1}{100}$ de degré centigrade, on pourra faire dans l'équation qui précède $dT = +$ ou $- 0,01$, et on trouvera pour $dT = + 0,01$, $dp = - 1,365$, et pour $dT = - 0,01$,

$dp = +1,365$; c'est-à-dire que, pour élever ou abaisser d'un centième de degré au-dessus ou au-dessous de 0° la température de fusion de la glace, il faudrait diminuer ou augmenter respectivement la pression de 1 1/3 atmosphère.

M. W. Thomson a trouvé, par l'expérience, qu'un accroissement de pression de 8$^{at.}$,1 abaissait la température de la fusion de la glace à — 0°,059 et un accroissement de pression de 16$^{at.}$,8 à — 0°,129, résultats qui sont parfaitement en harmonie avec les prévisions de M. J. Thomson.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.

Chapitre I.

PRINCIPES GÉNÉRAUX.

Pages.

Chapitre II.

DES GAZ PERMANENTS.

Chapitre III.

DES VAPEURS.

Pages.

Chapitre IV.

DES CORPS SOLIDES ET LIQUIDES.

Pages.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MADAME VEUVE BOUCHARD-HUZARD, RUE DE L'ÉPERON, 5. — 1867.